N° d'Ordre : 12

N° d'Enregistrement au C.N.R.S.
A. O. 9372

ACADÉMIE de BORDEAUX

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

CHRISTIAN BONED

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

LABORATOIRE DE THERMODYNAMIQUE ET PHYSIQUE MOLÉCULAIRE
INSTITUT UNIVERSITAIRE DE RECHERCHE SCIENTIFIQUE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES D'ÉCHANTILLONS OBTENUS PAR SOLIDIFICATION DE SOLUTIONS AQUEUSES DE SELS D'AMMONIUM

Soutenue le 14 Décembre 1973 devant la Commission d'examen :

Président : M. A. ROUSSET, Professeur, Membre correspondant de l'Académie des Sciences.

Examinateurs : M. C. LAFARGUE, Professeur.
M. A. KAHANE, Professeur.
M. L. BABIN, Professeur.
M. A. MARTINEZ, Professeur.

- 1973 -

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547309_0012

N° d'Ordre : 12

N° d'Enregistrement au C.N.R.S.
A. O. 9372

ACADÉMIE de BORDEAUX

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

CHRISTIAN BONED

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

LABORATOIRE DE THERMODYNAMIQUE ET PHYSIQUE MOLÉCULAIRE
INSTITUT UNIVERSITAIRE DE RECHERCHE SCIENTIFIQUE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES D'ÉCHANTILLONS OBTENUS PAR SOLIDIFICATION DE SOLUTIONS AQUEUSES DE SELS D'AMMONIUM

Soutenue le 14 Décembre 1973 devant la Commission d'examen :

Président : M. A. ROUSSET, Professeur, Membre correspondant de l'Académie des Sciences.

Examinateurs : M. C. LAFARGUE, Professeur.
M. A. KAHANE, Professeur.
M. L. BABIN, Professeur.
M. A. MARTINEZ, Professeur.

- 1973 -

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

"La réalité n'est jamais qu'une amorce à un inconnu sur la voie duquel nous ne pouvons aller bien loin"

Marcel PROUST (La Prisonnière)

A Monsieur le Professeur C. LAFARGUE,
en témoignage de ma profonde gratitude.

A mon Père et à ma Mère,

A Claude et à Michel.

Aux amis de ma jeunesse.

Cette étude a été réalisée à l'Université de PAU, dans le cadre des recherches effectuées au Laboratoire de Thermodynamique et Physique Moléculaire sous la Direction de Monsieur le Professeur C. LAFARGUE. Qu'il me soit permis de lui exprimer ici toute ma gratitude pour les conseils qu'il m'a prodigués au cours de mon travail.

Ma respectueuse reconnaissance est acquise à Monsieur le Professeur A. ROUSSET, Membre Correspondant de l'Académie des Sciences, qui m'a fait l'honneur de présider mon Jury de Thèse.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Messieurs les Professeurs A. KAHANE, L. BABIN et A. MARTINEZ, qui ont bien voulu accepter de juger ce travail.

Je suis heureux de remercier ici Monsieur R. ROYER pour son aide efficace et amicale.

Les expériences effectuées par Monsieur R. CAZABAN-MARQUE en collaboration avec moi-même, lors de la préparation de sa Thèse de 3° Cycle, m'ont permis de compléter mes propres recherches. Il m'est particulièrement agréable de le remercier.

Je remercie également toutes les personnes qui ont participé à la réalisation de ce mémoire.

S O M M A I R E

NOTATIONS EMPLOYEES ..... p. 3

CHAPITRE I

A - POSITION DU PROBLEME ..... p. 7

B - RAPPELS THEORIQUES ..... p. 11

C - TECHNIQUES EXPERIMENTALES ..... p. 17

CHAPITRE II

A - PROPRIETES DIELECTRIQUES DE LA GLACE PURE POLYCRISTALLINE ..... p. 21

B - PROPRIETES DIELECTRIQUES DES ECHANTILLONS SALINS ..... p. 25

C - ETUDE DE LA RELAXATION PRESENTEE PAR LES ECHANTILLONS OBTENUS AVEC LE CHLORURE D'AMMONIUM ..... p. 31

D - ETUDE DE LA GLACE OBTENUE AVEC LE SULFATE D'AMMONIUM ..... p. 47

CHAPITRE III

A - ANALYSE DES RESULTATS RELATIFS A LA CONDUCTIVITE ..... p. 55

B - PROPRIETES DIELECTRIQUES DES SYSTEMES A PLUSIEURS CONSTITUANTS p. 59

C - PHENOMENES LIES A LA PRESENCE DE COUCHES INTERFACIALES CONDUCTRICES ..... p. 67

D - PHENOMENES LIES A LA PRESENCE DE ZONES CONDUCTRICES ..... p. 77

E - PHENOMENES LIES A LA PRESENCE DE ZONES ISOLANTES ..... p. 85

CHAPITRE IV

A - ANALYSE DES RESULTATS RELATIFS A LA RELAXATION ..... p. 89

B - ETUDE THEORIQUE DE L'EVOLUTION DE LA RELAXATION ..... p. 93

C - ETUDE DE LA CINETIQUE D'EVOLUTION p.107

C O N C L U S I O N S p.117

B I B L I O G R A P H I E p.121

PRINCIPALES NOTATIONS EMPLOYEES

ε_o	permittivité du vide .
ε^* $\varepsilon' - j\varepsilon''$	permittivité relative complexe de l'échantillon .
ε_d	permittivité relative limite de l'échantillon, aux hautes fréquences .
ε_s	permittivité relative statique de l'échantillon .
ε^*_1	permittivité relative complexe du constituant 1 .
ε_{1d}	permittivité relative limite du constituant 1 , aux hautes fréquences .
ε_{1s}	permittivité relative statique du constituant 1 .
ε^*_2	permittivité relative complexe du constituant 2 .
ε_{2d}	permittivité relative limite du constituant 2 , aux hautes fréquences .
ε_{2s}	permittivité relative statique du constituant 2 .
ε_{ad}	permittivité relative limite d'un domaine dans l'état a , aux hautes fréquences .
ε_{as}	permittivité relative statique d'un domaine dans l'état a .
ε_{bd}	permittivité relative limite d'un domaine dans l'état b , aux hautes fréquences .
ε_{bs}	permittivité relative statique d'un domaine dans l'état b .
ε''_{max}	valeur du maximum de ε'' .
ε''_{min}	valeur du minimum de ε'' .
$\chi^* = j\omega\varepsilon_o\varepsilon^*$	conductivité complexe de l'échantillon .
χ_s	conductivité stationnaire de l'échantillon .
$\chi_1^* = j\omega\varepsilon_o\varepsilon_1^*$	conductivité complexe du constituant 1 .
χ_{1s}	conductivité stationnaire du constituant 1 .
$\chi_2^* = j\omega\varepsilon_o\varepsilon_2^*$	conductivité complexe du constituant 2 .
χ_{2s}	conductivité stationnaire du constituant 2 .
χ_m^*	est définie par $\chi^*_m = j\omega\varepsilon_o(\varepsilon^* - \varepsilon_d) = \chi'_m - j\chi''_m$
ν	fréquence du champ électromagnétique appliqué .
ν_c	fréquence du maximum d'absorption de l'échantillon .
ν_1	fréquence du maximum d'absorption du constituant 1 .
ν_2	fréquence du maximum d'absorption du constituant 2 .
ν_a	fréquence du maximum d'absorption d'un domaine dans l'état a .
ν_b	fréquence du maximum d'absorption d'un domaine dans l'état b .
ν_R	fréquence du point de rotation dans le diagramme $\log \nu_c = f(1/T)$
ν_D	fréquence du point de discontinuité dans le diagramme $\log \nu_c = f(1/T)$
U	énergie d'activation de relaxation de l'échantillon
U_1	énergie d'activation de relaxation de l'échantillon lorsque $T > T_D$
U_2	énergie d'activation de relaxation de l'échantillon lorsque $T < T_D$
U_a	énergie d'activation de relaxation d'un domaine dans l'état a .
U_b	énergie d'activation de relaxation d'un domaine dans l'état b .

A	facteur de fréquence de l'échantillon .
A_1	facteur de fréquence de l'échantillon lorsque $T > T_D$
A_2	facteur de fréquence de l'échantillon lorsque $T < T_D$
T	température .
T_F	température eutectique .
T_R	température du point de rotation dans le diagramme $\log \nu_c = f(1/T)$
T_D	température du point de discontinuité dans le diagramme $\log \nu_c = f(1/T)$
Φ	fraction volumique du constituant 1 .
$\Phi' = 1 - \Phi$	fraction volumique du constituant 1 pour les dispersions "inversées" .
Glace (A)	glace apparaissant avant la précipitation du mélange eutectique .
Glace (B)	glace appartenant au magma eutectique .
x	fraction molaire .
x_E	fraction molaire eutectique .
t	temps .
Δt	intervalle de temps mesuré en prenant $\Delta t = 0$ à la première mesure .
τ	temps de relaxation de l'échantillon .
θ	température de conservation de l'échantillon .
$\omega = 2\pi\nu$	pulsation du champ électromagnétique appliqué .
α	paramètre caractéristique de la distribution des temps de relaxation .
e	écartement entre les armatures (épaisseur de l'échantillon) .
k	constante de Boltzmann .
$B^{(i)}$	paramètre caractéristique des domaines de volume $v_{(i)}$ et du passage $1 \rightarrow 2$ (2 états seulement) .
τ'	constante de temps de la cinétique d'évolution pour le passage $1 \rightarrow 2$ (2 états seulement) .
v_o	volume molaire .
$v_{(i)}$	volume d'un domaine .
$dN^{(i)}$	nombre total de domaines de volume $v_{(i)}$.
$dn_1^{(i)}$	nombre de domaines de volume $v_{(i)}$ dans l'état 1 .
$dn_2^{(i)}$	nombre de domaines de volume $v_{(i)}$ dans l'état 2 .

- CHAPITRE I -

A - POSITION DU PROBLEME

B - RAPPELS THEORIQUES

C - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

- A -

POSITION DU PROBLEME

Les dispersions de cristaux de glace obtenues par rupture de surfusion d'émulsions d'eau surfondue présentent en ondes kilométriques des propriétés diélectriques qui évoluent au cours du temps (C. LAFARGUE , L. BABIN , G. EVRARD) . On a été conduit à attribuer aux propriétés mêmes de la glace les phénomènes observés. Une étude des propriétés diélectriques d'échantillons de glace polycristalline de quelques cm^3 de volume a permis de confirmer ces conclusions (A. BARBIER) .

Dans le cas des dispersions de cristaux de glace, l'évolution se traduit par une augmentation de la fréquence du maximum d'absorption. Plus précisément, on observe une diminution de l'énergie d'activation de relaxation, et une diminution simultanée du facteur de fréquence, de telle manière que la fréquence du maximum d'absorption à la température de fusion de la glace conserve une valeur constante au cours du temps .

Pour les échantillons de glace polycristalline, à une évolution en tout point semblable de la relaxation, se superpose généralement une évolution de la conductivité d'ensemble des échantillons. Suivant les conditions d'expérimentation l'importance relative des deux phénomènes est plus ou moins marquée, et ils peuvent être plus ou moins découplés . Il faut signaler en outre que les dimensions de l'échantillon peuvent jouer un rôle .

Les phénomènes observés ont été attribués à des diffusions, suivies de réorganisations, de défauts de réseau au sein des échantillons (G. EVRARD, A. BARBIER). Des expériences effectuées en hyperfréquences (J. P. LE PETIT) ou par R. M. N. (J. P. BELL - R. W. MYATT - R. E. RICHARDS) ont permis de mettre en évidence la présence de molécules d'eau libre au sein du réseau de la glace .

Il nous a paru intéressant d'étudier le cas d'échantillons de glace dont on a perturbé le réseau à l'aide d'éléments étrangers connus. Ces échantillons ont été obtenus par solidification de solutions salines aqueuses plus ou moins concentrées. Une étude expérimentale préliminaire nous a conduits à nous intéresser plus particulièrement aux solutions de sels d'ammonium .

Il importe se souligner la structure relativement complexe de tels échantillons, ainsi que le montre l'analyse ci-dessous relative au binaire $NH_4Cl - H_2O$.

Le diagramme de phases du binaire NH_4Cl, H_2O (Tableau I et Figure 1) indique que si l'on porte une solution de fraction molaire x (nombre de moles de sel divisé par le nombre total de moles) à une température $\theta < T_E$ (T_E : température eutectique), des cristaux de glace doivent apparaître au sein de la solution, en l'absence de surfusion, à la température T_N définie par le point N du diagramme de phases (il faut toutefois $x < x_E$ fraction molaire eutectique). Ces cristaux grossissent au fur et à mesure que la température T s'abaisse ; la concentration de la solution augmentant, le point figuratif du système décrit la portion NE de la courbe de congélation du diagramme de phases. Lorsque le système atteint la température eutectique T_E , il y a solidification totale de la solution entourant les cristaux de glace (en l'absence de sursaturation saline) et précipitation du mélange eutectique. La température de l'échantillon s'abaisse à nouveau dès que la solidification totale de la solution est achevée, jusqu'à la valeur θ imposée au système par le thermostat.

En fait, l'apparition des cristaux de glace a lieu après une légère surfusion de même que le mélange eutectique ne précipite qu'à une température très légèrement inférieure à celle de l'eutectique.

Les échantillons sont donc formés de cristaux de glace (A) enveloppés d'un magma eutectique,lui-même formé d'un mélange de cristaux de glace (B) et de sel. Nous indiquons dans le Tableau II les fractions massiques de glace (A) , de glace (B) , de sel et de magma eutectique, en fonction de la fraction molaire x . La fraction massique de glace (A) est évidemment d'autant plus élevée que la normalité de la solution est plus faible. Pour de l'eau pure elle est égale à 1 et pour une solution de fraction molaire eutectique elle est nulle.

Il faut remarquer que, bien qu'il n'y ait pas de solution solide glace - sel , les cristaux de glace contiennent néanmoins des ions piégés dans le réseau au moment de la cristallisation et la teneur de la glace en ions doit dépendre de la concentration de la solution lorsque celle-ci est très faible. Au fur et à mesure que la température s'abaisse, la concentration de la solution augmente et le dopage de la glace formée est plus ou moins hétérogène.

Les échantillons obtenus à partir de solutions de faibles fractions molaires ($< 2 . 10^{-5}$) sont essentiellement formés de polycristaux de glace (A) dopée, le pourcentage de magma eutectique étant alors très faible. Pour les échantillons à teneur en sel plus forte, le dopage de la glace n'est pas sans doute fondamentalement différent (il présente en effet une saturation) , mais la polycristallinité des échantillons doit être différente, l'importance du magma eutectique augmentant en même temps que la fraction molaire du binaire. En outre, il est vraisemblable que le dopage des cristaux de la glace (B) du mélange eutectique est indépendant de la fraction molaire de la solution de départ, alors que nous avons vu que le dopage de cristaux de glace (A) doit en dépendre et est hétérogène, lorsque la fraction molaire de la solution de départ est faible.

TABLEAU I $[NH_4Cl , H_2O]$

x	T(°C)	Equilibre
0	0	glace - eau
0, 025	- 5	glace - solution
0, 048	-10	glace - solution
0, 071	-15	glace - solution
0, 074 (E)	-15, 7	glace - solution - sel
0, 075	-15	sel - solution
0, 080	-10	sel - solution
0, 085	- 5	sel - solution
0, 090	0	sel - solution
0, 100	+10	sel - solution
0, 110	+20	sel - solution

(Valeurs indiquées par D. CLAUSSE après compilation des données de la littérature)

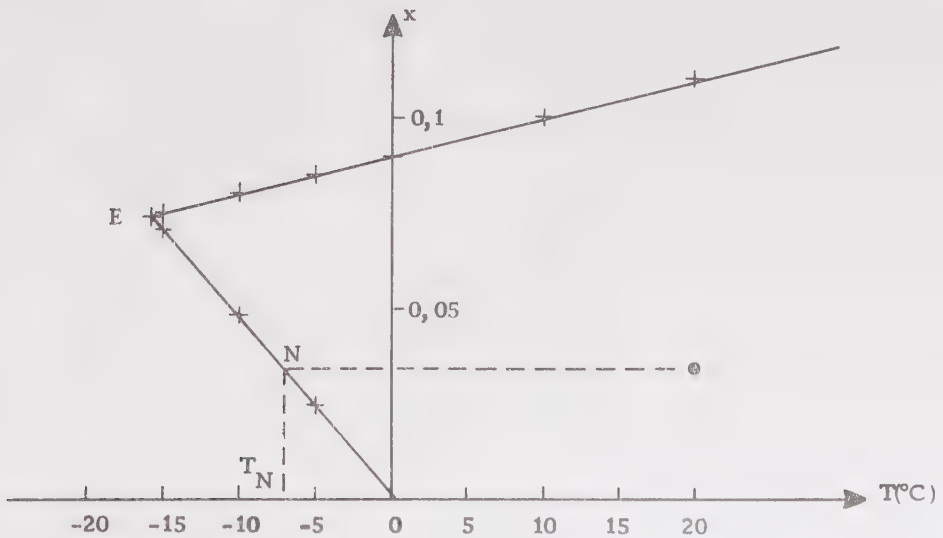


FIGURE 1

Notre étude portera plus particulièrement sur les propriétés diélectriques, en ondes kilométriques, des échantillons polycristallins obtenus à partir des binaires NH_4Cl , H_2O et $(NH_4)_2SO_4$, H_2O .

Des recherches ont été entreprises parallèlement sur les propriétés diélectriques de ces mêmes échantillons en hyperfréquences (J. PEYRELASSE), sur celles des dispersions en ondes kilométriques (H. SAINT GUIRONS) , et par analyse enthalpimétrique (D. CLAUSSE) .

TABLEAU II — $[NH_4Cl , H_2O]$

Fraction molaire x	% Glace(A)	% Glace(B)	P (% sel)	% Mélange eutectique
$7,4 . 10^{-2}$ (E)	0	80, 81	19, 19	100
$5,4 . 10^{-2}$	24, 42	61, 07	14, 51	75, 58
$1,8 . 10^{-2}$	73, 08	21, 75	5, 17	26, 92
$3,6 . 10^{-3}$	94, 21	4, 73	1, 06	5, 79
$1,8 . 10^{-3}$	97, 22	2, 25	$5,33 . 10^{-1}$	2, 78
$3,6 . 10^{-4}$	99, 44	$4,50 . 10^{-1}$	$1,07 . 10^{-1}$	$5, 57 . 10^{-1}$
$1,8 . 10^{-4}$	99, 72	$2,25 . 10^{-1}$	$5,35 . 10^{-2}$	$2, 78 . 10^{-1}$
$3,6 . 10^{-5}$	99, 94	$4,50 . 10^{-2}$	$1,07 . 10^{-2}$	$5,57 . 10^{-2}$
$1,8 . 10^{-5}$	99, 97	$2,25 . 10^{-2}$	$5,35 . 10^{-3}$	$2, 78 . 10^{-2}$
$3,6 . 10^{-6}$	100	$4,50 . 10^{-3}$	$1,07 . 10^{-3}$	$5, 57 . 10^{-3}$
$1,8 . 10^{-6}$	100	$2,25 . 10^{-3}$	$5,35 . 10^{-4}$	$2, 78 . 10^{-3}$
$3,6 . 10^{-7}$	100	$4,50 . 10^{-4}$	$1,07 . 10^{-4}$	$5, 57 . 10^{-4}$
$1,8 . 10^{-7}$	100	$2,25 . 10^{-4}$	$5,35 . 10^{-5}$	$2, 78 . 10^{-4}$
$1,8 . 10^{-8}$	100	$2,25 . 10^{-5}$	$5,35 . 10^{-6}$	$2, 78 . 10^{-5}$
0	100	0	0	0

Nota : Les valeurs notées "100" (% de glace(A)) à partir de $3,6 . 10^{-6}$ sont données par excès ; l'incertitude qui en résulte n'excède pas 0, 01 .

- B -

RAPPELS THEORIQUES

1 . La permittivité relative complexe ε^* d'une substance diélectrique peut, dans de nombreux cas être représentée en fonction de la pulsation ω par une expression de la forme :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \varepsilon_d + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_d)}{1 + (j\omega\tau)^{(1-\alpha)}} - j\frac{\chi}{\varepsilon_o \omega}$$

ε_d représente la contribution des polarisabilités électronique et atomique . C'est donc la valeur de ε^* à des fréquences assez élevées pour que la relaxation et la conductivité ne jouent pratiquement aucun rôle, mais suffisamment basses pour que les polarisabilités atomique et électronique interviennent par un terme constant . ε_d est appelée "permittivité limite en haute fréquence" .

Le deuxième terme caractérise la relaxation diélectrique ; τ est le temps de relaxation macroscopique apparent et α est un paramètre, compris entre 0 et 1 , qui caractérise la distribution des temps de relaxation (distribution de type COLE-COLE).

Le dernier terme est lié à la conductivité $\chi(\omega)$ de la substance et ε_o est la permittivité absolue du vide .

2 . Dans le cas d'une substance parfaitement isolante ($\chi = 0$), la relation donnant ε^* se réduit à :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_d + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_d)}{1 + (j\omega\tau)^{(1-\alpha)}}$$

En séparant les parties réelle et purement imaginaire il vient :

$$\varepsilon' = \varepsilon_d + (\varepsilon_s - \varepsilon_d) \cdot \frac{1 + (\omega\tau)^{(1-\alpha)} \cos\frac{\pi(1-\alpha)}{2}}{1 + 2(\omega\tau)^{(1-\alpha)} \cos\frac{\pi(1-\alpha)}{2} + (\omega^2\tau^2)^{(1-\alpha)}}$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_d) \cdot \frac{(\omega\tau)^{(1-\alpha)} \sin \frac{\pi(1-\alpha)}{2}}{1 + 2(\omega\tau)^{(1-\alpha)} \cos \frac{\pi(1-\alpha)}{2} + (\omega^2\tau^2)^{(1-\alpha)}}$$

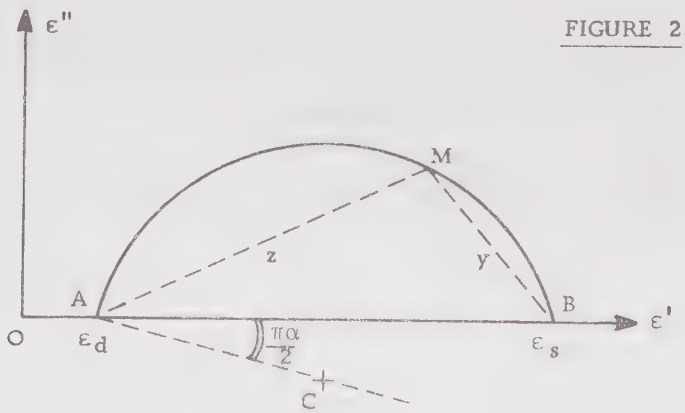
On vérifie que $\frac{d\varepsilon''}{d\omega} = 0$ pour $\omega_c = 1/\tau$, soit pour la fréquence $\nu_c = \frac{1}{2\pi\tau}$. On a alors un maximum d'absorption.

L'élimination de $\omega\tau$ entre les expressions de ε' et de ε'' fournit par ailleurs l'identité :

$$\left[\varepsilon' - \frac{(\varepsilon_s + \varepsilon_d)}{2}\right]^2 + \left[\varepsilon'' + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_d)}{2} \operatorname{tg} \frac{\pi\alpha}{2}\right]^2 = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_d)^2}{4 \cos^2 \frac{\pi\alpha}{2}}$$

Le point de coordonnées ε', ε'' décrit donc un arc de cercle dont le centre C est situé au-dessous de l'axe des ε' (diagramme de COLE-COLE, Figure 2). Les points A et B où l'arc de cercle coupe l'axe des ε' ont respectivement pour abscisse ε_d ($\omega \to \infty$) et ε_s ($\omega \to 0$). La demi-droite AC fait avec l'axe des ε' un angle égal à $\pi\alpha/2$.

FIGURE 2



Si M représente le point du diagramme $\varepsilon''(\varepsilon')$ qui correspond à la valeur ω de la pulsation, et si l'on désigne par z et y les distances de M aux points A et B on démontre que :

$$\log\left(\frac{y}{z}\right) = (1-\alpha) \log(\omega\tau)$$

Il en résulte que la droite représentant les variations de $\log(y/z)$ en fonction de $\log \nu$ coupe l'axe des abscisses en un point qui correspond au maximum d'absorption. En outre la pente de cette droite est égale à $(1-\alpha)$. La valeur de la fréquence ν_c calculée par cette méthode est plus précise que celle que l'on peut déduire de la considération de la courbe $\varepsilon''(\nu)$.

Un cas intéressant est celui pour lequel $\alpha = 0$ (cas où la substance présente un seul temps de relaxation). ε' et ε'' sont alors donnés par les formules de DEBYE :

$$\varepsilon' = \varepsilon_d + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_d)}{1 + \omega^2 \tau^2} \qquad \varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_d)\ \omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

Le diagramme de COLE-COLE est un demi-cercle centré sur l'axe des ε', d'équation :

$$\left[\varepsilon' - \frac{(\varepsilon_s + \varepsilon_d)}{2}\right]^2 + \varepsilon''^2 = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_d)^2}{4}$$

De plus :

$$\log\left(\frac{y}{z}\right) = \log(\omega\tau)$$

La courbe représentant les variations de $\log y/z$ en fonction de $\log \nu$ est une droite parallèle à la première bissectrice des axes.

L'expérience montre enfin que pour les substances présentant une relaxation de type DEBYE, les variations en fonction de la température T du temps de relaxation τ sont souvent représentées par une relation du type :

$$\tau = \tau_o\, e^{\frac{U}{kT}}$$

où τ_o et U sont des paramètres caractéristiques de la substance considérée. On peut aussi écrire :

$$\log \nu_c = \log A - \frac{U}{2,3\ kT} \qquad \text{avec} \quad A = \frac{1}{2\pi\tau_o}$$

U et A sont respectivement appelés "énergie d'activation de relaxation" et "facteur de fréquence" du diélectrique considéré.

La courbe représentant les variations de $\log \nu_c$ en fonction de $1/T$ est une droite (appelée "droite d'absorption" ou "droite de DEBYE"). Son ordonnée à l'origine correspond à $\log A$, sa pente est proportionnelle à U.

3 . Un dernier cas, particulièrement important, est celui d'une substance qui présente à la fois une relaxation de type DEBYE ($\alpha = 0$) et une absorption par conduction. La conductivité χ peut être une fonction de ω relativement complexe. Toutefois comme elle intervient dans l'expression de ε^* par le terme $\chi/\varepsilon_o \omega$, c'est pour des valeurs de $\omega \approx 0$ que sa contribution sera la plus marquée. On peut donc substituer à $\chi(\omega)$ dans l'expression de ε^*, la conductivité stationnaire χ_s, c'est-à-dire traiter χ comme une constante. ε' et ε'' sont alors donnés par les expressions :

$$\varepsilon' = \varepsilon_d + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_d)}{1 + \omega^2\tau^2} \qquad \varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_d)\,\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} + \frac{\chi_s}{\varepsilon_o \omega}$$

La présence dans l'expression de ε'' du terme $\chi_s/\varepsilon_o\omega$ introduit dans la représentation de COLE-COLE une altération du demi-cercle d'autant plus importante que χ_s est plus grand. Si l'on pose, pour simplifier, $A = \varepsilon_d$, $B = \varepsilon_s - \varepsilon_d$, $C = \chi_s\tau/\varepsilon_o$, $r = \omega\tau$ on voit que $d\varepsilon''/dr = 0$ lorsque :

$$(B + C)\, r^4 + (2C - B)\, r^2 + C = 0$$

L'analyse de cette équation montre que si $C \geq B/8$, $\varepsilon''(r)$ est une fonction monotone décroissante de r, donc de ω. La conductivité masque alors complètement la relaxation. Le diagramme de COLE-COLE comprend seulement une branche ascendante asymptote à la droite $\varepsilon' = \varepsilon_s$ (Figure 3).

Lorsque $C = B/8$, la courbe $\varepsilon''(\varepsilon')$ présente une tangente d'inflexion parallèle à l'axe des ε'.

Lorsque $C < B/8$, les courbes $\varepsilon''(\omega)$ et $\varepsilon''(\varepsilon')$ présentent à la fois un maximum et un minimum. Le diagramme de COLE-COLE comprend alors une partie à allure semi-circulaire due plus particulièrement à la relaxation, et une branche ascendante liée à la conductivité, asymptote à la droite $\varepsilon' = \varepsilon_s$. La pulsation ω_c qui correspond au maximum d'absorption n'est plus donnée par $\omega_c = 1/\tau$ comme ce serait le cas en l'absence de conductivité. Il y a couplage entre les phénomènes de relaxation et de conduction, et ce couplage est d'autant plus lâche que C est plus petit par rapport à $B/8$, c'est-à-dire que $8\,\chi_s\tau/\varepsilon_o(\varepsilon_s - \varepsilon_d)$ est plus petit par rapport à l'unité.

Il peut être commode dans les analyses de considérer à la place de ε^* la conductivité complexe $\chi^* = j\,\omega\,\varepsilon_o\,\varepsilon^*$ ou la grandeur $\chi^*_m = j\,\omega\,\varepsilon_o(\varepsilon^* - \varepsilon_d)$ qui reste finie lorsque $\omega \to \infty$.

Si l'on pose $\chi^*_m = \chi'_m - j\,\chi''_m$ le diagramme $\chi''_m(\chi'_m)$ est un demi-cercle dont les points limites ont pour abscisses χ_s et $\chi_{m\infty}$, avec $\chi_{m\infty} = \chi_s + (\varepsilon_s - \varepsilon_d)\,\varepsilon_o/\tau$.

Le cas que nous venons d'examiner présentera un intérêt particulier dans la suite de ce travail car il permet de représenter en première approximation les propriétés diélectriques de nos échantillons.

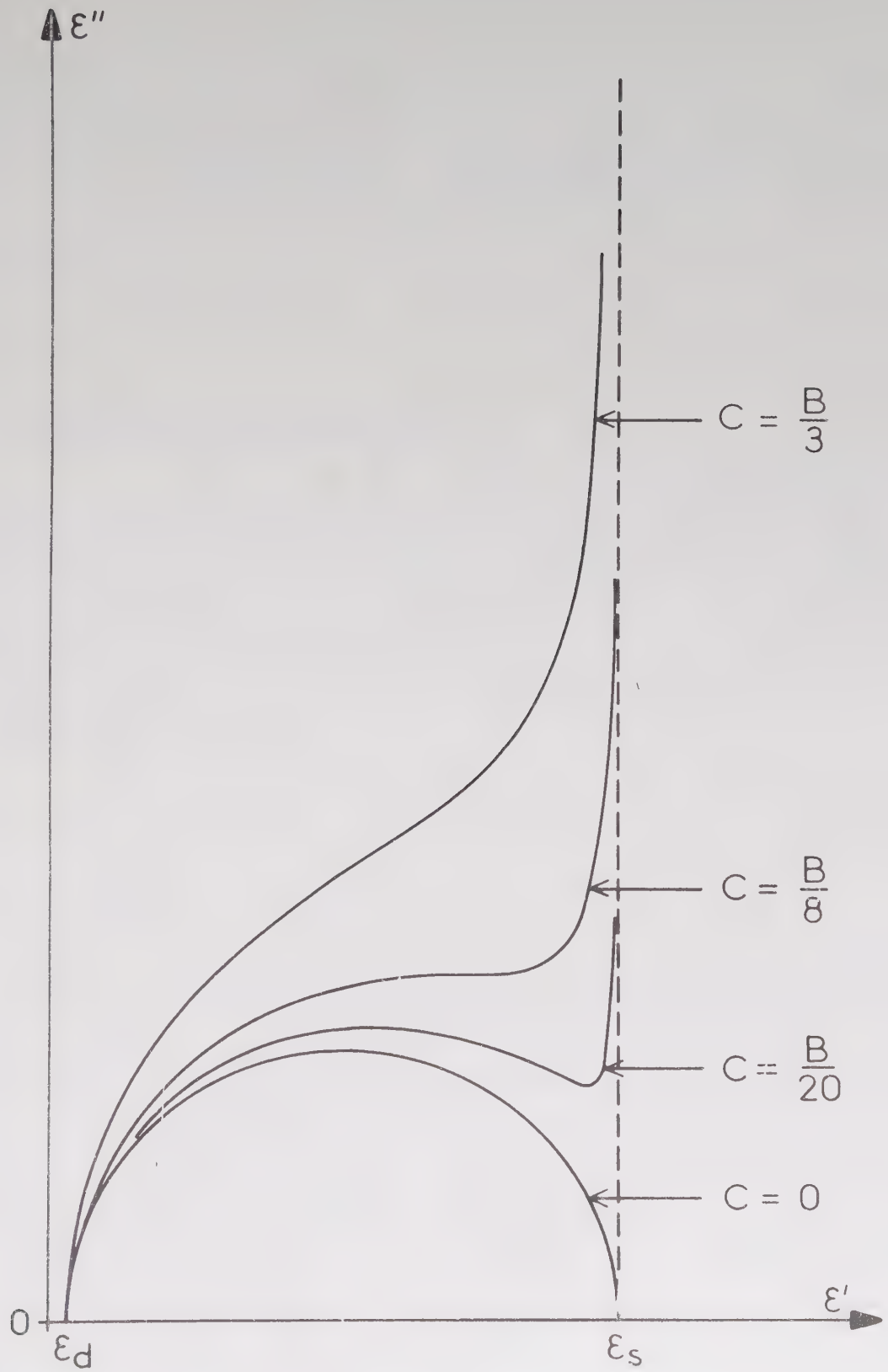


FIGURE 3

- C -

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1 . PREPARATION DES SOLUTIONS.

Nous avons employé de l'eau permutée (Bouteille SAGEI A 20) dont la résistivité est de l'ordre de 20 M Ω. cm à la température ambiante. La qualité de l'eau utilisée est exceptionnelle : absence complète d'éléments minéraux dosables par les procédés classiques, absence de matière organique en partant d'eau de ville, absence de résidu à l'évaporation. Les sels utilisés correspondent à la qualité "produits purs pour analyses". Les solutions salines sont préparées par pesée et caractérisées par leur fraction molaire x . Les solutions de fraction molaire faible sont préparées par dilution d'une solution de fraction molaire connue.

2 . CELLULES DE MESURE.

La solution saline (ou l'eau pure) est introduite entre les armatures d'un condensateur cylindrique à influence totale (FERISOL CS 601) ou entre les armatures d'un condensateur plan d'une cellule à anneau de garde munie d'un réservoir en téflon (FERISOL CS 701). Le volume utile est de l'ordre de quelques cm^3 . Les caractéristiques des cellules sont fournies par le constructeur, en particulier la capacité active C_a qui varie avec l'écartement e des armatures. Pour les condensateurs plans,la valeur minimale de e est 0, 5 mm. Pour le condensateur cylindrique on a utilisé trois types différents d'électrodes centrales correspondant à des écartements de 1 mm , 3 mm et 5 mm et à des capacités actives variables. De plus, les cellules sont complètement fermées et isolent l'échantillon de l'extérieur. Les électrodes sont réalisées en acier spécial NS 22 S qui permet un excellent usinage (l'étalonnage de la capacité active est effectuée avec une précision meilleure que le 1/1 000) et présente une excellente résistance à la corrosion. La pleine résistance à la corrosion est obtenue par un traitement de passivation. Il ne semble pas qu'il puisse se produire de réactions chimiques au niveau des électrodes. D'autre part, le coefficient de dilatation thermique de l'alliage est tel que $\Delta C_a / \Delta T$ est négligeable ($0,5.10^{-3}$ pF par °C pour C_a = 10 pF, ce qui correspond à l'épaisseur e = 1 mm pour la cellule type FERISOL CS 601) .

3 . DETERMINATION DE LA TEMPERATURE .

La cellule est placée dans une enceinte (SAPRATIN) qui permet de stabiliser la température au demi-degré près entre +50°C et -80°C . La grande inertie thermique de la cellule protège les échantillons des légères fluctuations de température dans l'enceinte et permet d'obtenir une bonne stabilisation .

La température de l'échantillon est repérée à l'aide d'un thermocouple B T E - C T E préalablement étalonné, placé dans une cavité aménagée dans la cellule. On admettra que l'incertitude maximale sur la température est inférieure aux fluctuations de température de l'enceinte, soit $\Delta T = 0,5\,°C$.

4 . OBTENTION DES ECHANTILLONS .

On refroidit la cellule contenant la solution jusqu'à une température inférieure à celle de l'eutectique. Une fois la congélation terminée la température est stabilisée à la valeur désirée . De nombreuses expériences ont été réalisées à -20°C . Dans ce cas la vitesse de refroidissement, qui est la même quelle que soit l'épaisseur, est de l'ordre de 0,5°C pour 1 minute .

5 . DISPOSITIF DE MESURE .

Il comprend deux ensembles de détection et de mesure d'admittance permettant de couvrir le domaine de fréquences 50 Hz - 3 MHz (Ponts GENERAL RADIO types 716 C et 716 CS1) . La mesure se fait par substitution,ce qui permet d'éliminer les capacités parasites. Le pont fournit les valeurs de la capacité et de la tangente de l'angle de perte aux bornes des fils de connexion le reliant à la cellule .

Les valeurs de ε' et de ε'' sont déduites de la variation d'admittance de la cellule de mesure lorsque celle-ci est vide et lorsqu'elle contient l'échantillon à mesurer. Les calculs de ε' et ε'' sont effectués à l'aide d'une calculatrice électronique . L'incertitude absolue sur ε' a été évaluée à $\Delta\varepsilon' = 0,2$ et celle de ε'' à $\Delta\varepsilon'' = 0,5$ pour $C_a = 1$ pF (ce qui correspond à un écartement entre les armatures $e = 5$ mm pour le condensateur cylindrique) . Ces incertitudes sont en fait d'autant plus faibles que la capacité active est plus grande .

- CHAPITRE II -

A - PROPRIETES DIELECTRIQUES DE LA GLACE PURE POLYCRISTALLINE

B - PROPRIETES DIELECTRIQUES DES ECHANTILLONS SALINS

C - ETUDE DE LA RELAXATION PRESENTEE PAR LES ECHANTILLONS OBTENUS AVEC LE CHLORURE D'AMMONIUM

D - ETUDE DE LA GLACE OBTENUE AVEC LE SULFATE D'AMMONIUM

- A -

PROPRIETES DIELECTRIQUES DE LA GLACE PURE POLYCRISTALLINE

1 . L'expérience montre, qu'aussitôt après leur obtention, les échantillons de glace polycristalline présentent généralement à la fois une absorption par conduction et une absorption par relaxation dipolaire. Les diagrammes ε'' (ε') montrent que, suivant les conditions d'expérimentation, les deux domaines d'absorption sont plus ou moins couplés (voir paragraphe B , Chapitre I) . Les paramètres qui semblent jouer le rôle le plus important sont la température et l'épaisseur des échantillons .

L'influence de la conductivité est généralement moins marquée pour les échantillons de faible épaisseur que pour ceux de forte épaisseur , et aux basses températures (A. BARBIER) .

Par ailleurs, l'évolution de la relaxation est d'autant plus rapide que la température de conservation de l'échantillon θ est plus élevée et que l'épaisseur e des échantillons est plus faible. Elle se traduit dans tous les cas par une augmentation de la fréquence du maximum d'absorption qui correspond, comme nous l'avons déjà signalé, à une diminution de l'énergie d'activation de relaxation (depuis une valeur voisine de 0,58 eV jusqu'à 0,22 eV environ) et à une diminution simultanée du facteur de fréquence. Au cours de l'évolution , la droite d'absorption passe par un point fixe R dont les coordonnées sont $\log \nu_R = 3,9 \pm 0,1$ (ν_R en Hz) et $1/T_R = 3,66 \pm 0,03\,K^{-1}$ soit $T_R = 273\,K \pm 2\,K$ (A. BARBIER) .

Signalons, pour fixer les idées, que l'évolution de la conductivité d'ensemble peut être suivie sans difficulté pour des échantillons de 3 mm , alors que dans les mêmes conditions les constantes de temps qui régissent l'évolution de la relaxation sont beaucoup trop grandes pour qu'on puisse en effectuer l'étude .

2 . Rapportons, à titre d'exemple, les résultats que nous avons obtenus pour un échantillon de glace polycristalline d'épaisseur $e = 5\,mm$ maintenu à la température $\theta = -19°C$. Les valeurs de ε' et de ε'' sont données pour différentes fréquences et à différents instants dans le Tableau III .

Dans ce Tableau, de même que dans la suite de ce travail, l'instant noté $\Delta t = 0$ correspond à la première mesure, effectuée environ deux heures après avoir placé l'échantillon dans l'enceinte thermostatée. Le laps de temps nécessaire pour déterminer les valeurs de ε' et de ε'' qui correspondent à une douzaine de fréquences est de l'ordre de dix minutes . Le Tableau III montre que pendant ce laps de temps,les variations de ε' et de ε'' liées à l'évolution du système,affectent au plus de quelques unités la première décimale, ce qui correspond aux incertitudes des mesures. Il est donc possible de tracer les courbes $\varepsilon''(\varepsilon')$ correspondant aux différents instants considérés (Figure 4) .

On voit que la courbe initiale se déforme progressivement au cours du temps et qu'un maximum de ε'' apparaît au bout de 115 heures environ. On observe donc que le couplage entre la conductivité (caractérisée par l'existence d'une branche ascendante) et la relaxation (caractérisée par un maximum de ε'') devient moins important .

Il faut remarquer que les courbes isofréquences présentent une partie linéaire et que l'ensemble des droites ainsi obtenues converge vers une même région du plan ε'' , ε' .

Malgré le recouvrement des deux domaines d'absorption on peut déterminer les valeurs de χ_s . Pour cela nous avons calculé les valeurs de $\chi^*_m = j\,\omega\,\varepsilon_o\,(\varepsilon^* - \varepsilon_d)$. En prenant pour ε_d la valeur 3,08 donnée dans la littérature (R.P. AUTY - R.H. COLE) on obtient les valeurs de χ_s indiquées au Tableau IV . La Figure 5 représente les variations de χ_s au cours du temps .

[GLACE PURE] $\theta = -19°C$ $e = 5\,mm$

Δt (h)	0		20		44		66		115		162	
ν (kHz)	ε'	ε''	ε'	ε''	ε'	ε''	ε'	ε''	ε'	ε''	ε'	ε''
0, 1			122, 7	192, 4			119, 9	121, 9	120, 3	90, 5	119, 3	72, 9
0, 2	96, 9	165, 6	97, 5	119, 0	99, 7	94, 9	101, 1	81, 3	102, 7	64, 7	103, 4	55, 1
0, 3	89, 4	123, 4	88, 4	92, 3	90, 1	77, 5	92, 1	68, 3	94, 1	56, 7	95, 0	50, 6
0, 5	75, 7	95, 8	75, 9	76, 6	78, 5	66, 9	80, 3	61, 8	82, 1	55, 4	83, 2	51, 6
0, 7	66, 5	82, 4	65, 3	68, 9	67, 4	63, 1	69, 2	60, 0	70, 7	55, 5	71, 7	53, 0
1	54, 1	71, 5	51, 6	63, 4	53, 0	59, 6	54, 5	57, 1	55, 2	54, 5	56, 1	54, 2
2	27, 9	52, 2	24, 8	46, 4	25, 1	44, 6	26, 1	44, 7	26, 7	42, 0	27, 0	43, 0
3	17, 2	39, 8	14, 8	34, 2	14, 9	33, 2	15, 4	34, 2	15, 4	33, 2	15, 7	32, 6
5	8, 7	27, 0	8, 2	23, 2	8, 3	23, 7	8, 5	23, 1	8, 7	22, 8	8, 7	22, 7
7	6, 6	20, 8									6, 0	16, 7
10	4, 9	14, 8	4, 5	12, 4	4, 5	11, 9	4, 5	11, 9	4, 6	12, 0	4, 6	11, 9
20	3, 8	7, 8			3, 7	6, 1	4, 0	6, 2	3, 4	5, 9	3, 6	6, 4
50	3, 4	3, 1	3, 4	2, 6	3, 5	2, 5	3, 3	2, 3	3, 1	2, 6	3, 2	2, 5

TABLEAU III

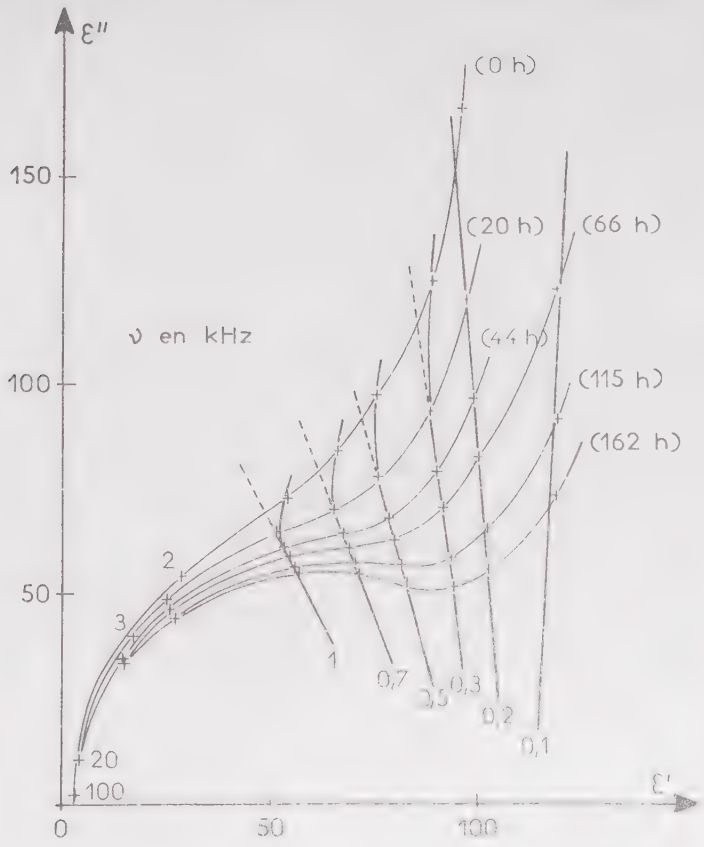


FIGURE 4

TABLEAU IV

$\Delta t_{(h)}$	0	20	44	66	115	162
$\chi_s \left(10^{-6}\ \Omega^{-1}\ m^{-1}\right)$	1,61	1,03	0,81	0,67	0,44	0,33

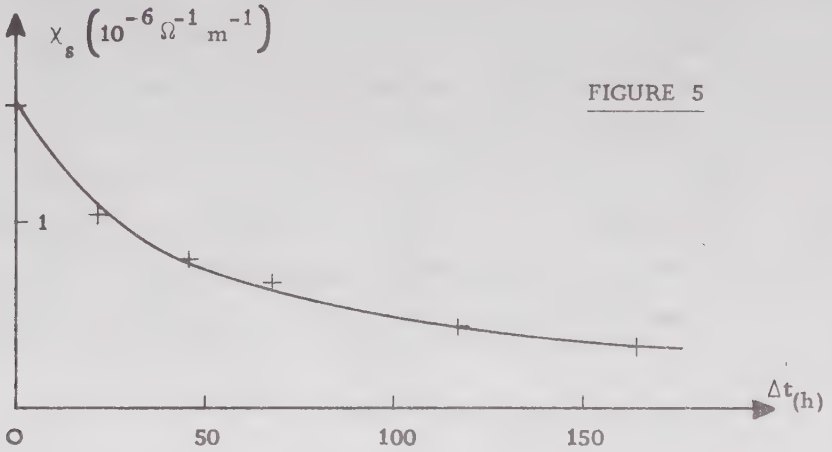


FIGURE 5

Signalons que si l'on soumet un échantillon à des cycles successifs de refroidissement-réchauffement, l'évolution de la conductivité se trouve accélérée. D'autre part pour des échantillons d'épaisseur inférieure ou égale à 1 mm, le découplage entre la conductivité et la relaxation dipolaire apparaît dès les premières mesures.

3 . Il importe de signaler que l'évolution de la relaxation dipolaire n'est pas complètement caractérisée par les valeurs de U et de log A au cours du temps. L'expérience montre que la permittivité relative statique ε_s subit une légère diminution au cours du temps lorsque les phénomènes de conduction et de relaxation sont suffisamment découplés (on peut alors déterminer ε_s sans ambiguïté). Un examen de toutes les expériences effectuées montre que la variation relative de ε_s , qui se fait dans les premiers jours de conservation des échantillons, est généralement de l'ordre de 3 % . Il n'est pas impossible qu'il se produise simultanément une variation de la permittivité relative limite ε_d . Toutefois les incertitudes de mesure ne permettent pas de conclure dans ce sens avec certitude.

- B -

PROPRIETES DIELECTRIQUES DES ECHANTILLONS SALINS

1 . Nous avons tout d'abord procédé à quelques expériences préliminaires destinées à nous permettre de choisir les échantillons sur lesquels nous nous proposons de faire une étude aussi complète que possible .

Dans ce but nous avons déterminé à l'instant $\Delta t = 0$, les diagrammes ε'' (ε') relatifs à des échantillons de 5 mm d'épaisseur provenant de différentes solutions aqueuses, à savoir HCl , KCl , $CsCl$, $NaOH$, CdI_2 , NH_4F , NH_4Cl , NH_4NO_3 et $(NH_4)_2SO_4$.

Nous avons constaté que pour tous les échantillons étudiés, à l'exclusion de ceux qui contiennent l'ion NH_4^+ , la conductivité masque complètement la relaxation dipolaire (Figure 6 a) même pour des fractions molaires faibles, de l'ordre de 10^{-5} pour fixer les idées (Figure 6 b) (voir page suivante) .

Les échantillons contenant NH_4F de fraction molaire en sel $x = 1,8 . 10^{-5}$, présentent une conductivité d'ensemble non négligeable (Figure 7).

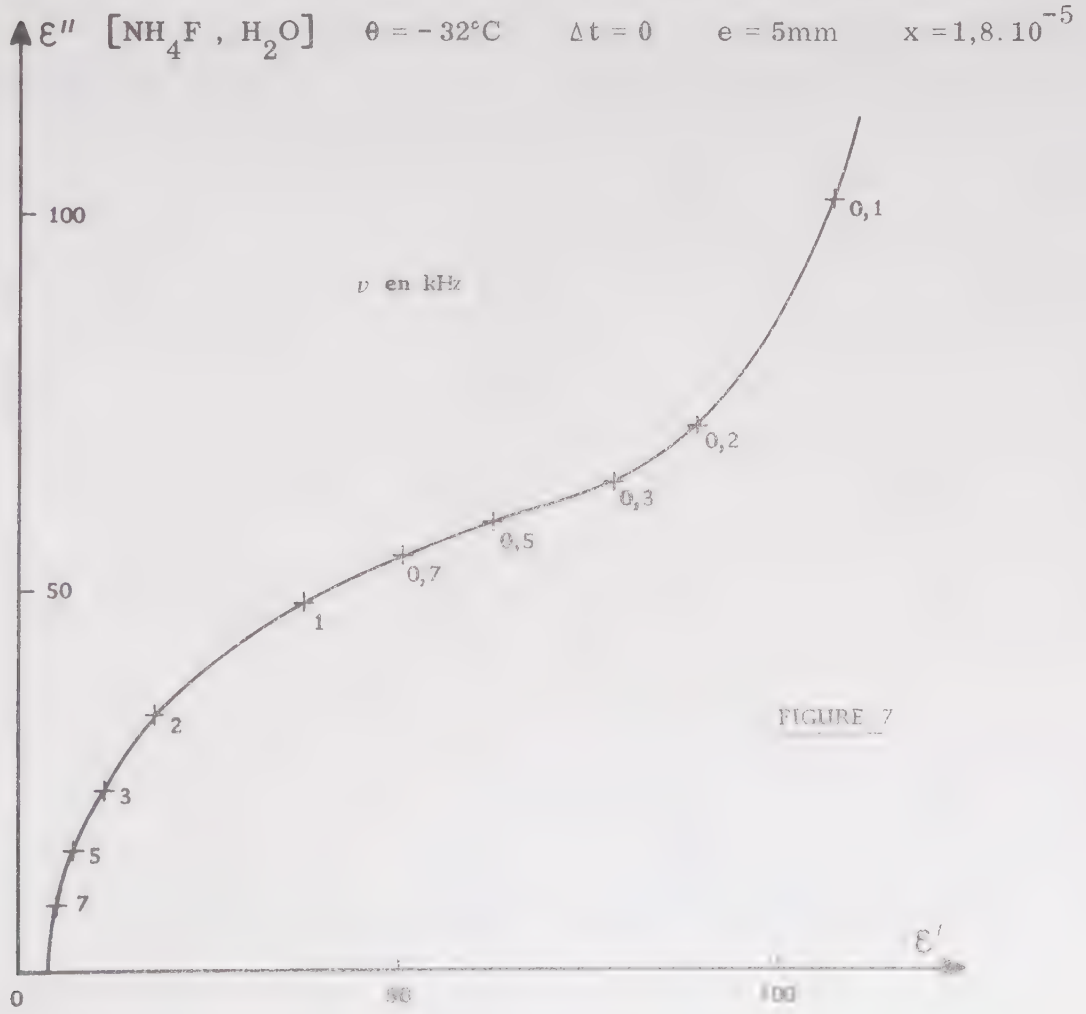


FIGURE 7

$[CdI_2 , H_2O]$ $\theta = -33°C$ $\Delta t = 0$ $e = 5\,mm$ $x = 1,85.10^{-3}$

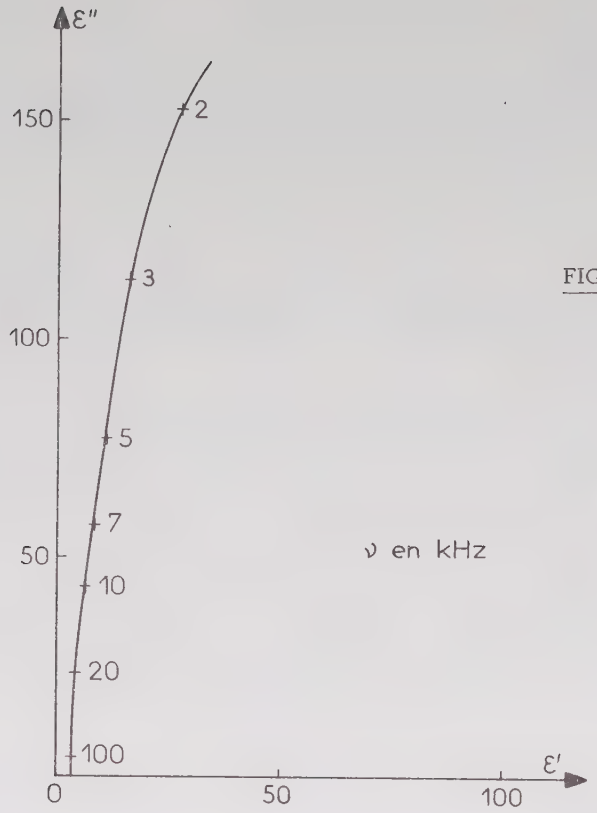


FIGURE 6 a

$[KCl , H_2O]$ $\theta = -24°C$ $\Delta t = 0$ $e = 5\,mm$ $x = 1,8.10^{-5}$

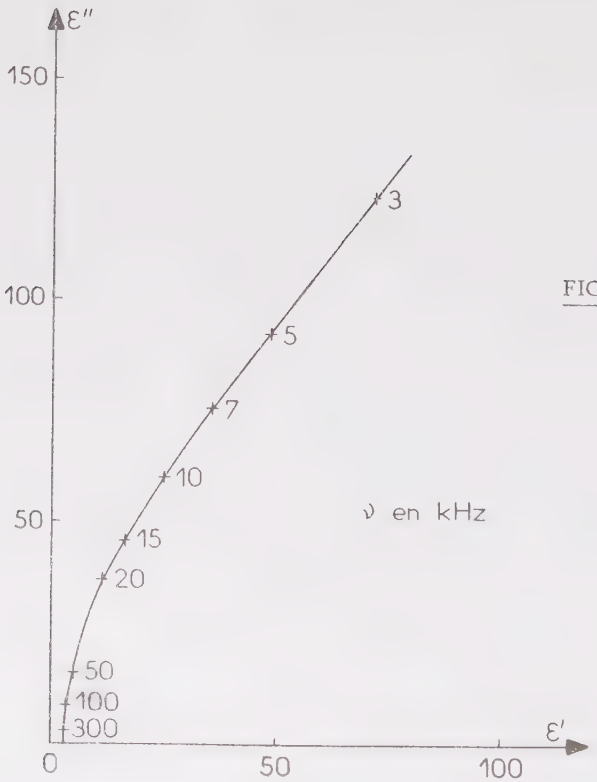


FIGURE 6 b

Par contre pour les échantillons contenant NH_4Cl , NH_4NO_3 et $(NH_4)_2SO_4$, il y a pratiquement découplage entre les phénomènes de conduction et de relaxation dipolaire, même pour des fractions molaires en sel de l'ordre de 10^{-3} (Figures 8 a , b , c) (voir page suivante).

Nous avons ainsi été conduits à faire porter l'essentiel de notre étude sur les échantillons de NH_4Cl dont les propriétés étaient étudiées par ailleurs au laboratoire en hyperfréquences et par analyse enthalpimétrique.

Toutefois les échantillons de $(NH_4)_2SO_4$ présentant au cours de l'évolution une diminution de ε_s beaucoup plus grande que les échantillons de NH_4Cl, nous en avons effectué également une étude complète.

2. Signalons que le diagramme de COLE-COLE relatif aux échantillons de NH_4Cl n'est comparable à celui de la glace pure que pour des teneurs en sel extrêmement faibles . En effet pour $x = 1,8.10^{-7}$ il n'y a toujours aucun couplage entre la conduction et la relaxation. Par contre pour $x = 1,8.10^{-8}$ on observe, comme pour la glace pure , une forte conductivité d'ensemble des échantillons.

Notons également que le couplage entre la relaxation et la conductivité reste très faible pour les échantillons de NH_4Cl , NH_4NO_3 et $(NH_4)_2SO_4$ si l'on fait varier leur épaisseur (Figure 9) :

$[NH_4Cl , H_2O]$ $\theta = -20,5°C$ $\Delta t = 0$ $e = 5/10$ mm $x = 1,8.10^{-7}$

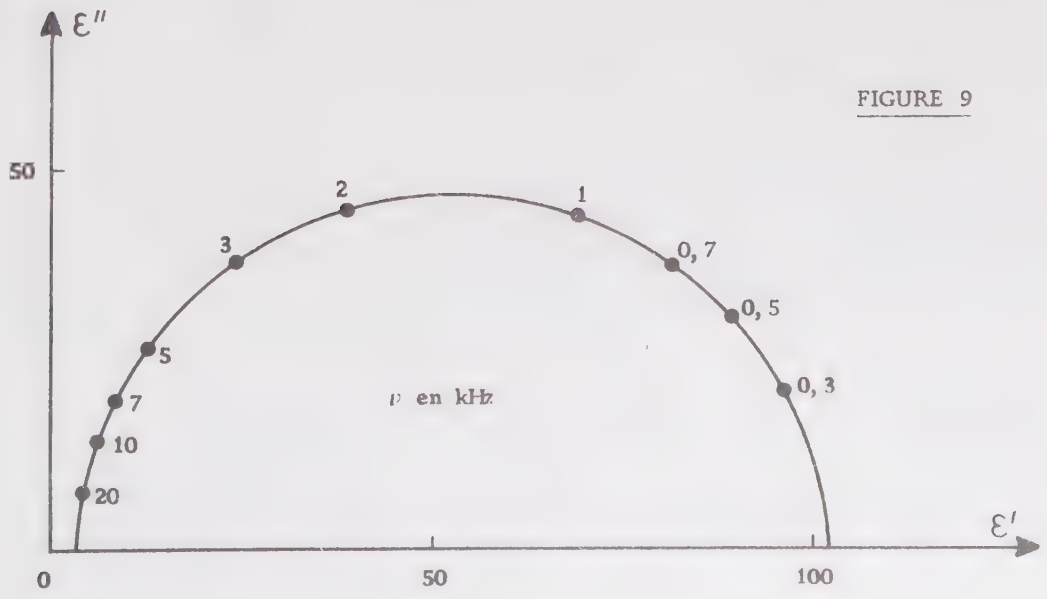


FIGURE 9

$[NH_4Cl\ ,\ H_2O]$ $\theta = -19,5°C$ $\Delta t = 0$ $e = 5\,mm$ $x = 1,8.10^{-3}$

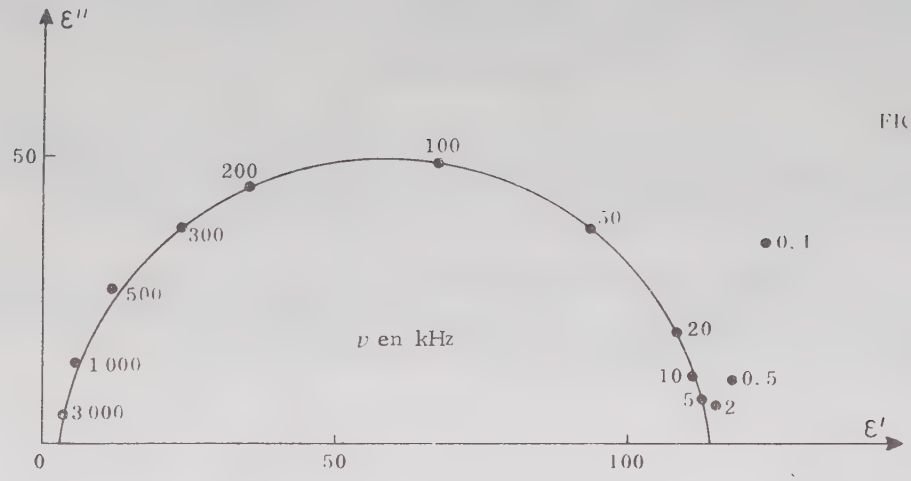


FIGURE 8 a

$[NH_4NO_3\ ,\ H_2O]$ $\theta = -31°C$ $\Delta t = 0$ $e = 5\,mm$ $x = 1,8.10^{-3}$

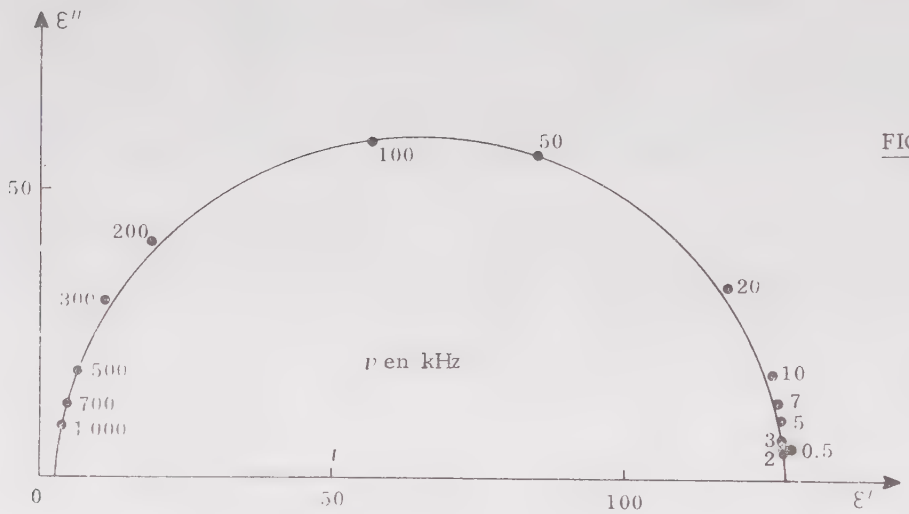


FIGURE 8 b

$[(NH_4)_2SO_4\ ,\ H_2O]$ $\theta = -24°C$ $\Delta t = 0$ $e = 5\,mm$ $x = 9.10^{-4}$

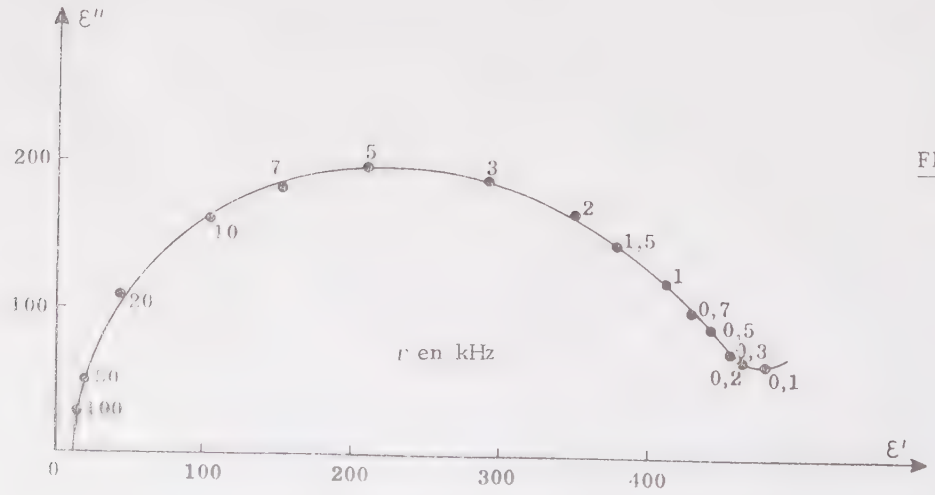


FIGURE 8 c

3 . Il est possible de faire apparaître une conductivité d'ensemble, dans la gamme des fréquences utilisées, pour les échantillons contenant NH_4Cl. Pour cela il suffit de les porter à une température légèrement supérieure à la température eutectique T_E ($-15,7°C$) . Ils sont alors formés de polycristaux de glace enrobés de solution liquide interstitielle provenant de la fusion du magma eutectique.

Soit $\theta > T_E$ la température à laquelle on maintient un échantillon préalablement solidifié à $-20°C$. La fraction volumique de phase liquide qui apparaît, dépend de la teneur totale en sel x de l'échantillon, et de l'écart de température $\theta - T_E$. De manière à limiter la valeur de cette fraction volumique, nous avons expérimenté sur des échantillons de fraction molaire inférieure ou égale à $3,6 . 10^{-4}$ maintenus à la température de $-13,5°C$.

Les diagrammes $\varepsilon''(\varepsilon')$ relatifs à des échantillons pour lesquels $x < 1,8 . 10^{-4}$ sont pratiquement des arcs de cercle à l'instant $\Delta t \simeq 0$, la conductivité n'intervenant qu'aux fréquences les plus basses (inférieure à 3 kHz pour $x = 3,6 . 10^{-5}$ par exemple). Pour $x = 1,8 . 10^{-4}$ la Figure 10 met en évidence une branche de conductivité qui n'a pas complètement disparu pour $\Delta t = 117$ heures .

$[NH_4Cl , H_2O]$ $\theta = -13,5°C$ $e = 1\,mm$ $x = 1,8.10^{-4}$

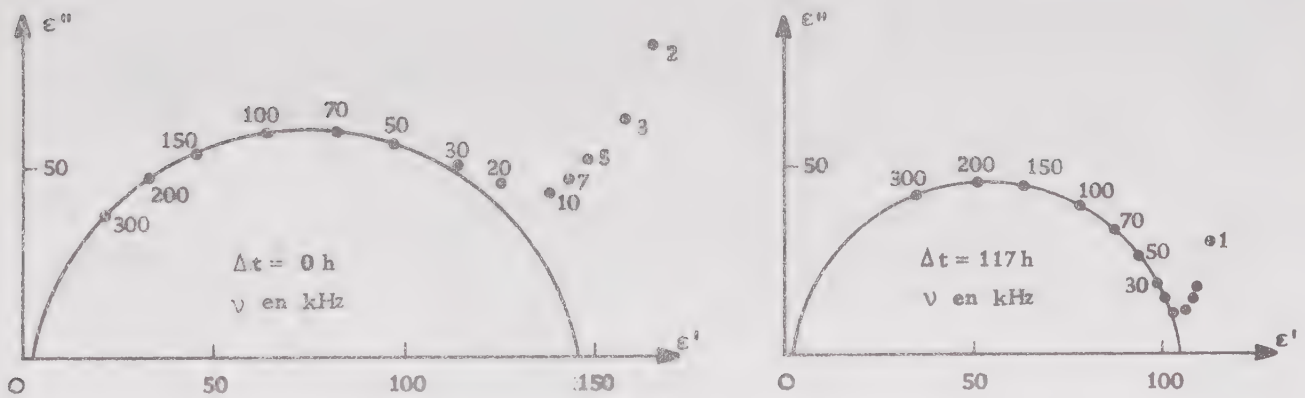


FIGURE 10

Enfin la Figure 11 relative à un échantillon de teneur en sel $x = 3,6 . 10^{-4}$ montre comment les courbes $\varepsilon''(\varepsilon')$ se déforment au cours du temps. On voit que la conduction masque complètement la relaxation en début d'évolution ($\Delta t \simeq 0$) et que la partie "circulaire" du diagramme n'apparaît qu'au bout de 197 heures. De plus les courbes isofréquences présentent des parties linéaires qui semblent concourir vers une même zone du plan .

En calculant χ^*_m on peut déterminer χ_s avec une assez bonne précision. Pour $x = 3,6 . 10^{-4}$, χ_s évolue de $1,5 . 10^{-3}\ \Omega^{-1}\ m^{-1}$ à $3.10^{-5}\Omega^{-1}m^{-1}$ lorsque Δt passe de 0 à 166 heures. Lorsque la courbe $\varepsilon''(\varepsilon')$ présente une tangente d'inflexion parallèle à l'axe des ε' , χ_s est de l'ordre de $3,5.10^{-5}\Omega^{-1}\ m^{-1}$. Pour $x = 1,8.10^{-4}$, la conductivité χ_s est de l'ordre de $1,5.10^{-6}\ \Omega^{-1}\ m^{-1}$ au bout de 117 heures .

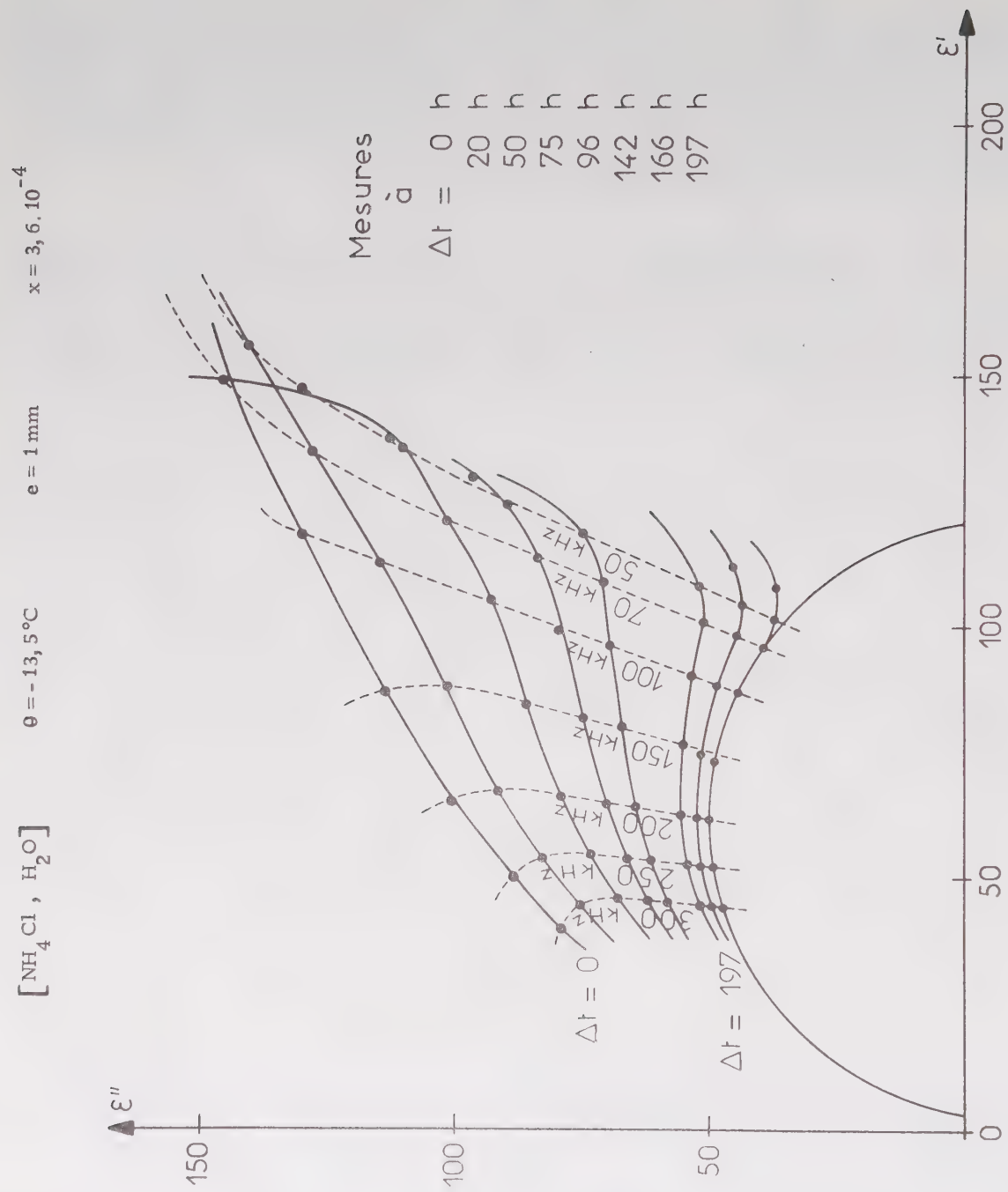

[NH4Cl , H2O]
θ = -13,5°C
e = 1 mm
x = 3,6.10-4
Mesures à
Δt = 0 h
20 h
50 h
75 h
96 h
142 h
166 h
197 h
ε''
ε'
150
100
50
0
50
100
150
200
Δt = 0
Δt = 197
50 KHz
70 KHz
100 KHz
150 KHz
200 KHz
250 KHz
300 KHz

FIGURE 11

- C -

ETUDE DE LA RELAXATION PRESENTEE PAR LES ECHANTILLONS OBTENUS AVEC LE CHLORURE D'AMMONIUM

Le fait que le couplage entre la conduction et l'absorption dipolaire soit faible pour les échantillons obtenus avec NH_4Cl , facilite l'étude de l'absorption dipolaire dans ce cas particulier .

1 . ALLURE GENERALE DU PHENOMENE.

Nous allons d'abord rapporter les résultats d'une étude préliminaire destinée à dégager l'allure générale du phénomène . Les expériences ont été effectuées sur des échantillons de 1 mm d'épaisseur, de teneur en sel $x = 1,8 . 10^{-4}$ maintenus à la température constante $\theta = -20°C$.

1 . 1 . Dans le Tableau V nous indiquons les valeurs de ε' et ε'' obtenues pour un même échantillon, à différents instants et pour différentes fréquences. On constate qu'il se produit une évolution dans le temps des propriétés diélectriques de l'échantillon qui se traduit par :

- une augmentation variable selon la fréquence , de ε' , pour les fréquences supérieures à 20 kHz .

- une augmentation ou une diminution de ε'' , suivant que la fréquence est inférieure ou supérieure à une certaine valeur qui croît au cours du temps .

On en conclut qu'il n'est pas possible de caractériser l'évolution par les variations dans le temps des valeurs de ε' et de ε'' relatives à une fréquence déterminée. Pour avoir une information plus complète, il faut connaître les fonctions $\varepsilon'(\nu, \Delta t)$ et $\varepsilon''(\nu, \Delta t)$, ce qui implique que l'on puisse effectuer un balayage en fréquence pour chaque valeur de Δt. Le laps de temps nécessaire pour déterminer les valeurs de ε' et de ε'' qui correspondent à une douzaine de fréquences est de l'ordre de dix minutes. Le Tableau V montre que pendant ce laps de temps , les variations de ε' et de ε'' , liées à l'évolution du système, affectent seulement de quelques unités la première décimale ce qui correspond aux incertitudes de mesures. Il est donc possible de tracer les courbes de dispersion et d'absorption à un instant donné .

TABLEAU V

$[NH_4Cl , H_2O]$, $\theta = -20°C$ · e = 1 mm $x = 1,8 . 10^{-4}$
(1° échantillon)

$\Delta t_{(h)}$	0		7,5		120		3156	
$\nu_{(kHz)}$	ε''	ε'	ε''	ε'	ε''	ε'	ε''	ε'
300	24,8	12,5	26,8	16,0	36,2	26,0	40,9	34,5
200	32,8	20,0	34,0	24,0	41,8	39,5	43,6	51,5
150			38,6	32,0	43,3	51,0	42,3	63,0
100	44,3	41,0	42,4	47,0	41,1	66,5	36,8	76,5
70	47,9	55,0	43,0	60,5	36,2	78,0	30,2	86,0
50	46,2	69,5	40,1	73,0	29,9	86,0	23,8	91,0
30	41,0	87,0	32,1	87,0	20,5	94,0	15,9	96,0
20	33,1	97,5	25,1	94,5	15,0	97,0	11,6	97,5
15	28,2	102,5	20,5	98,0	11,7	98,0	6,8	99,5
10	22,6	107,0	15,2	101,0	8,3	99,0		
7	19,1	110,0						
5	17,0	112,0	10,0	103,5	5,0	100,0		
3	15,6	115,0						
1	20,6	123,5						

La Figure 12 relative à $\Delta t = 7,5$ heures montre que le diagramme de COLE-COLE est un arc de cercle dont le centre est situé légèrement en dessous de l'axe des ε'.

$[NH_4Cl , H_2O]$ $\theta = -20°C$ $\Delta t = 7,5 h$ $e = 1 mm$ $x = 1,8 . 10^{-4}$

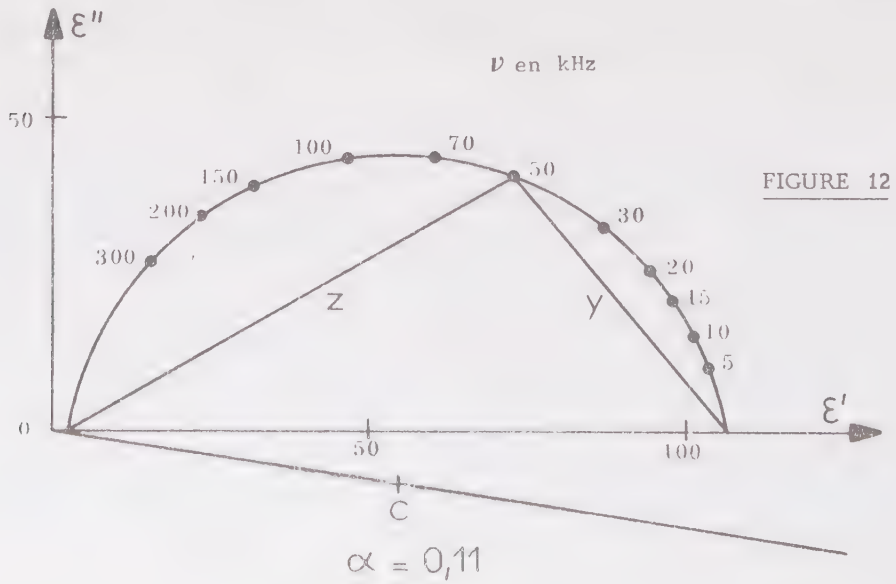


FIGURE 12

En reportant sur un diagramme les valeurs de $\log(y/z)$ (voir Figure 12) en fonction de $\log \nu$, on obtient une droite dont le point d'intersection avec l'axe des $\log \nu$ définit le logarithme de la fréquence ν_c (Tableau VI et Figure 13).

$[NH_4Cl , H_2O]$ $\theta = -20°C$ $\Delta t = 7,5\,h$ $e = 1\,mm$ $x = 1,8.10^{-4}$

TABLEAU VI

$\nu_{(kHz)}$	$\log \nu_{(Hz)}$	$\log y/z$
200	5,300	+0,342
150	5,175	+0,231
100	5,000	+0,067
70	4,845	-0,064
50	4,700	-0,191
30	4,475	-0,385

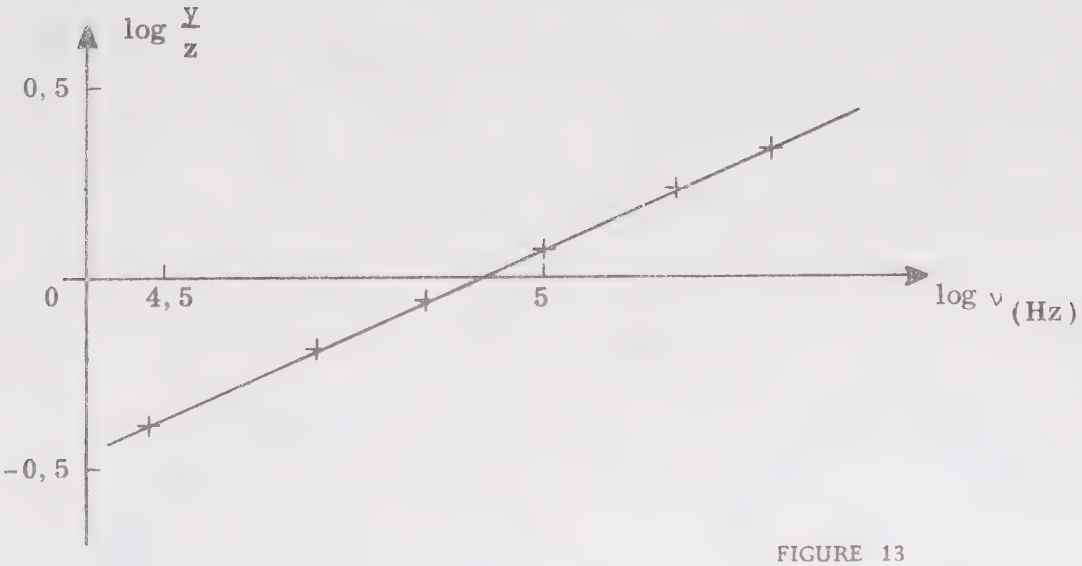


FIGURE 13

On peut considérer que log ν_c est défini par cette méthode à 5.10^{-3} près. La pente de la droite est 0,89 . On a donc affaire à une relaxation de type COLE-COLE puisque le paramètre caractéristique de la distribution des temps de relaxation est 0,11 , valeur en accord avec celle que l'on peut déduire directement du décentrage de l'arc de cercle $\varepsilon''(\varepsilon')$.

1 . 2 . L'expérience a montré que l'évolution des propriétés diélectriques des échantillons est d'autant plus lente que la température est plus basse. En déterminant les valeurs de ν_c à différentes températures inférieures à la température de conservation de l'échantillon, on peut déterminer (à un instant donné) la loi de variation de ν_c en fonction de la température. On trouve que :

$$\nu_c = A\, e^{-U/kT}$$

En effet, les points expérimentaux se répartissent dans le diagramme (log ν_c , 1/T) sur une droite (Tableau VII , Figure 14 ; voir page suivante) . La pente de cette droite est proportionnelle à l'énergie d'activation de relaxation U , et son ordonnée à l'origine fournit la valeur du logarithme du facteur de fréquence A .

1 . 3 . On peut maintenant étudier plus en détail l'évolution à température fixe. On a tracé sur la Figure 15 les diagrammes de COLE-COLE relatifs au Tableau V .

$[NH_4Cl\ ,\ H_2O]$ $\theta = -20°C$ e = 1 mm $x = 1,8.10^{-4}$

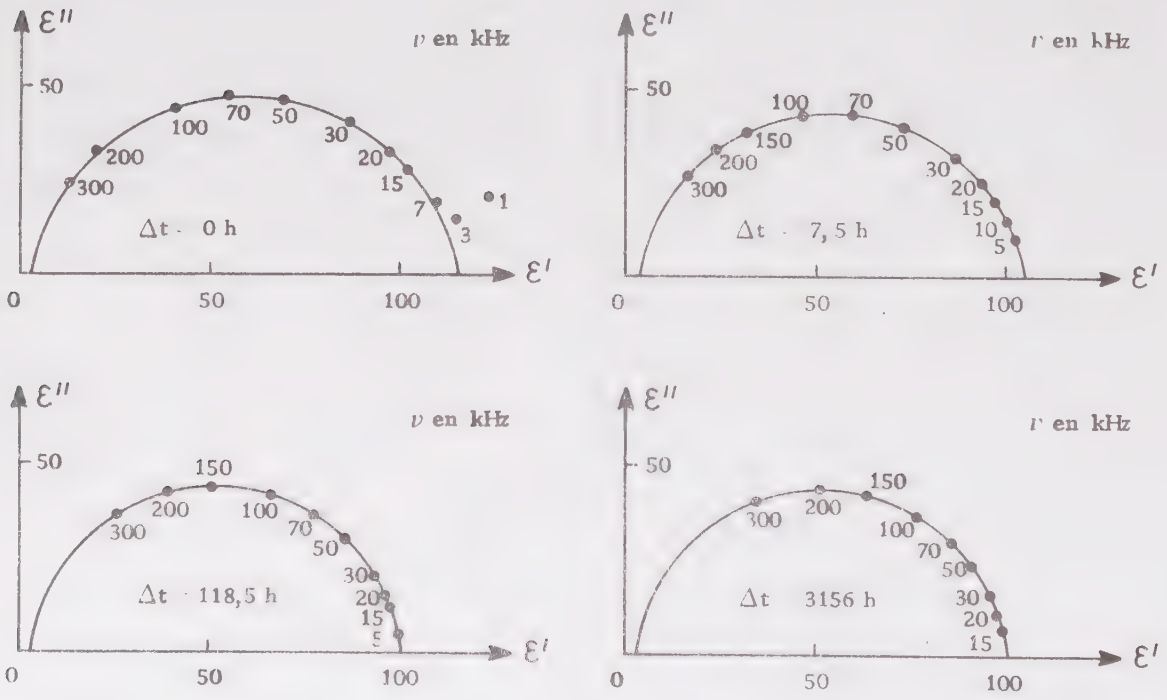


FIGURE 15

$[NH_4Cl , H_2O]$ (2° échantillon) $\theta = -20°C$ $\Delta t = 14\,j$ $e = 1\,mm$ $x = 1,8 . 10^{-4}$

T(°C)	$\frac{10^3}{T}$ (K^{-1})	$\log \nu_c$ (Hz)
- 20, 0	3, 960	5, 210
- 24, 0	4, 020	5, 090
- 28, 5	4, 085	4, 975
- 34, 0	4, 180	4, 865
- 39, 0	4, 270	4, 725
- 44, 5	4, 375	4, 560
- 50, 0	4, 481	4, 425
- 55, 0	4, 587	4, 260
- 59, 5	4, 672	4, 130

TABLEAU VII

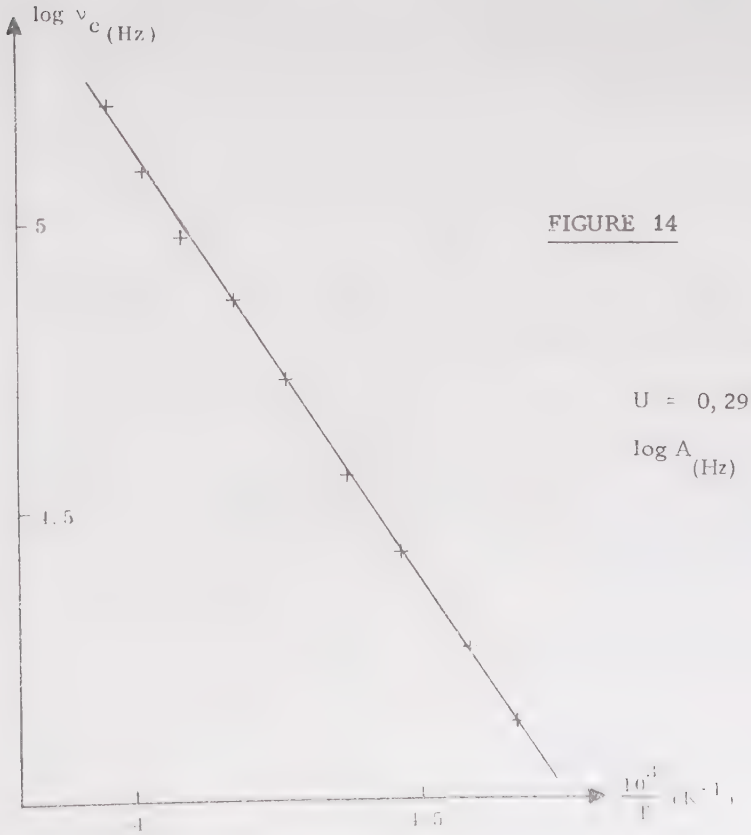


FIGURE 14

U = 0, 29 eV

$\log A_{(Hz)}$ 10, 95

On observe au cours du temps une légère diminution de la permittivité statique ε_s, qui a lieu dans les premiers jours de conservation. L'évolution se traduit essentiellement par un glissement des points en fréquence sur le diagramme de COLE-COLE, correspondant à un accroissement de la fréquence au maximum d'absorption ν_c. Le taux de variation $d\varepsilon'/dt$ est d'autant plus grand que ν est plus proche de $\nu_c(\Delta t)$; ε'' augmente ou diminue suivant que $\nu > \nu_c(\Delta t)$ ou $\nu < \nu_c(\Delta t)$ et le taux de variation $d\varepsilon''/dt$ est pratiquement nul lorsque $\nu \approx \nu_c(\Delta t)$.

1 . 4 . La courbe de variation de ν_c en fonction de Δt (Figure 16) a été tracée à partir des données du Tableau VIII dans lequel figurent aussi les valeurs de ε_s.

On constate que l'évolution n'est pas terminée au bout de 1 000 h. Il n'est pas possible, dans ces conditions, d'effectuer une analyse aussi complète dans le temps pour étudier l'influence des différents paramètres susceptibles de modifier la cinétique d'évolution. Pour permettre une confrontation de l'ensemble des résultats, on a été conduit à effectuer des mesures à deux instants donnés. L'instant $\Delta t = 0$ s'imposait ; la seconde valeur a été prise égale à $\Delta t = 14$ jours compte tenu de l'allure des courbes cinétiques.

1 . 5 . Remarquons que la connaissance de la fonction $\nu_c(\Delta t)$ n'est sans doute pas suffisante pour caractériser le degré d'évolution du système à l'instant Δt. En effet, à température donnée, nous avons vu que ν_c dépend de deux paramètres : l'énergie d'activation U et le facteur de fréquence A. Il serait donc souhaitable de connaître outre la fonction $\nu_c(\Delta t)$, les fonctions $U(\Delta t)$ et $A(\Delta t)$. Mais ces deux dernières fonctions ne peuvent être déterminées qu'en effectuant des balayages en température susceptibles d'altérer la cinétique d'évolution. Il faudrait aussi connaître $\varepsilon_s(\Delta t)$.

1 . 6 . Si l'on fait varier la teneur en sel des échantillons, leur température de conservation ou leur épaisseur, l'allure des phénomènes reste sensiblement la même. A titre d'exemple nous indiquons :

- Tableau IX et Figure 17 : $\log \nu_c$ en fonction de $1/T$ pour $x = 3,6.10^{-6}$ $e = 0,5$ mm $\theta = -20°C$ $\Delta t = 14$ jours. La Figure 17 montre que dans le diagramme ($\log \nu_c$, $1/T$) les points expérimentaux se répartissent sur deux segments de droite, auxquels correspondent des valeurs différentes de U et de $\log A$. Dans ces cas nous donnerons les valeurs de U , de $\log A$, et de la température T_D à laquelle se produit la discontinuité de ces paramètres. On note U_1 et $\log A_1$ les valeurs correspondant à $T > T_D$ et U_2 , $\log A_2$ celles correspondant à $T < T_D$. Enfin ν_D est la fréquence correspondant à T_D.

- Tableau X et Figure 18 : courbe d'évolution $\nu_c(\Delta t)$ pour $x = 3,6.10^{-4}$ $e = 1$ mm $\theta = -30,5°C$.

$[NH_4Cl , H_2O]$ $\theta = -20°C$ $e = 1\,mm$ $x = 1,8 . 10^{-4}$

$\Delta t_{(h)}$	$\log \nu_c$ (Hz)	ν_c (kHz)	ε_s
0	4,800	63,0	116
7,5	4,920	83,2	106
29,5	5,030	107	103,5
45,5	5,075	119	103
69,5	5,120	132	102,5
118,5	5,160	145	101
141,5	5,175	150	100,5
165,5	5,190	155	101
189,5	5,200	158	101
225,5	5,210	162	100,5
248,5	5,220	166	101
295,5	5,235	172	101
319,5	5,240	174	100,5
351,5	5,245	176	100,5
403,5	5,250	178	100,5
466,5	5,260	182	100,5
507,5	5,260	182	100,5
643,5	5,270	186	100
707,5	5,275	188	100
878,5	5,275	188	100
970,5	5,275	188	100
3156	5,295	197	100

TABLEAU VIII

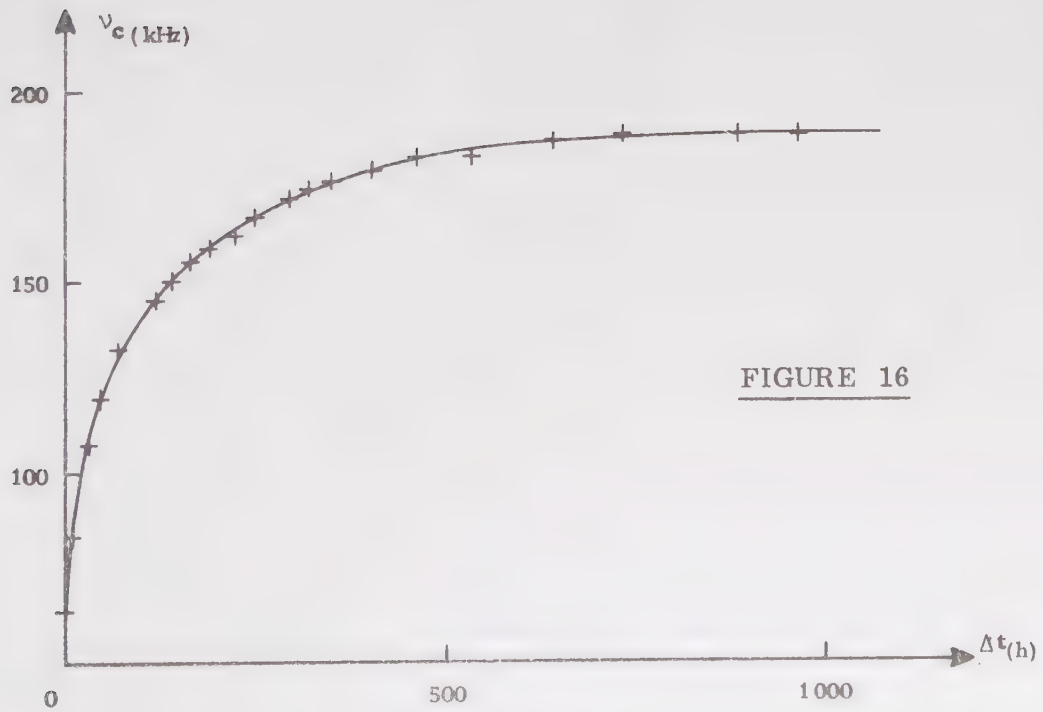


FIGURE 16

$[NH_4Cl\ ,\ H_2O]$ $\vartheta = -20°C$ $\Delta t = 14\ j$ $e = 0,5\ mm$ $x = 3,6.10^{-6}$

T (°C)	$\frac{10^3}{T}$ (K^{-1})	$\log \nu_c$ (Hz)
- 20, 5	3, 960	4, 260
- 25, 5	4, 040	4, 180
- 30, 5	4, 120	4, 080
- 35, 5	4, 210	3, 980
- 40, 5	4, 300	3, 870
- 45, 5	4, 390	3, 735
- 50, 5	4, 490	3, 590
- 55, 5	4, 595	3, 425
- 60, 0	4, 695	3, 270
- 65, 5	4, 820	3, 060

TABLEAU IX

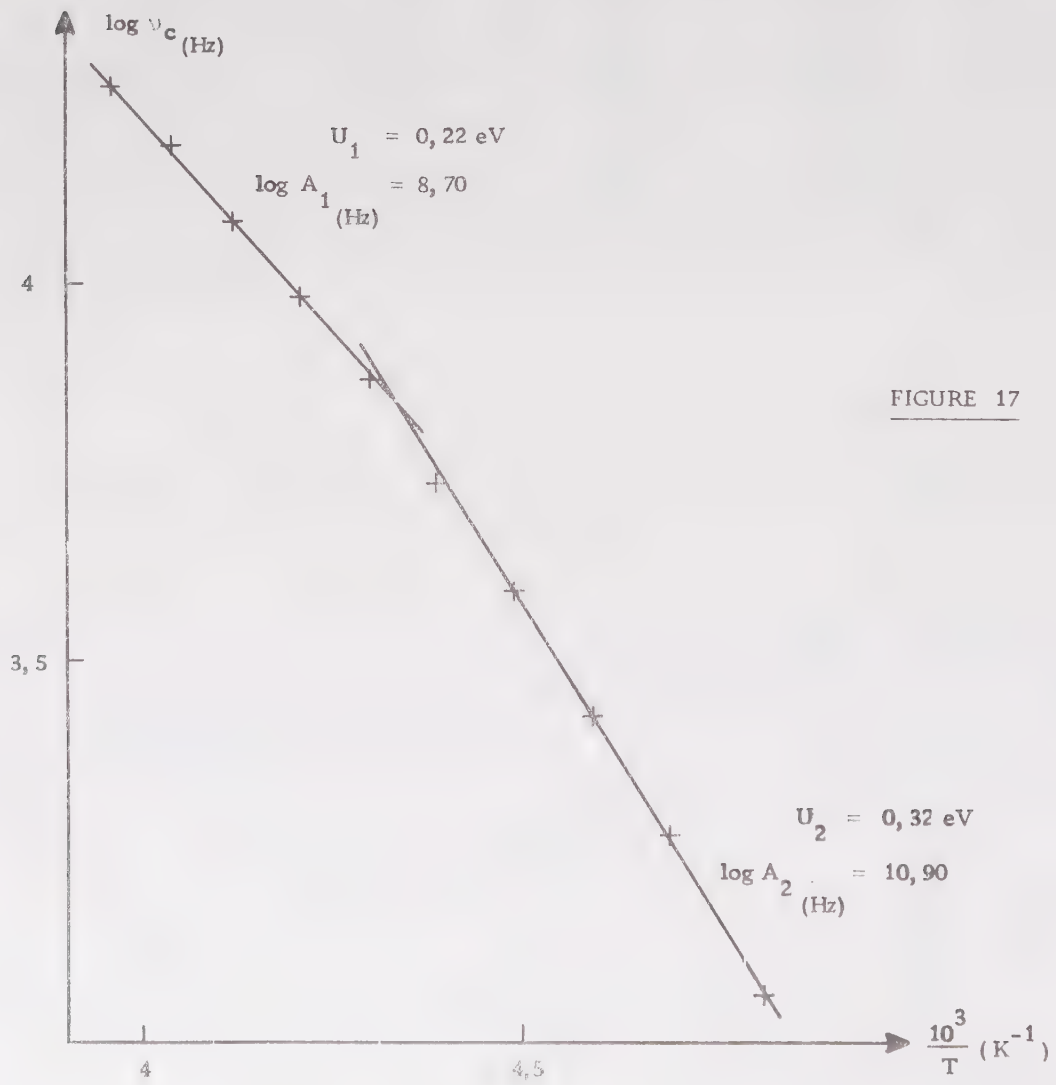


FIGURE 17

$[NH_4Cl\ ,\ H_2O]$ $\theta = -30,5\,°C$ $e = 1\,mm$ $x = 3,6 . 10^{-4}$

$\Delta t_{(h)}$	$\nu_{c\,(kHz)}$
0	49, 0
6, 5	51, 3
20, 5	56, 2
31	59, 0
51	61, 7
75	65, 3
100	68, 4
120	69, 2
167	73, 3
191	75, 0
220	77, 6
244	79, 4
268	79, 4
290	81, 3

TABLEAU X

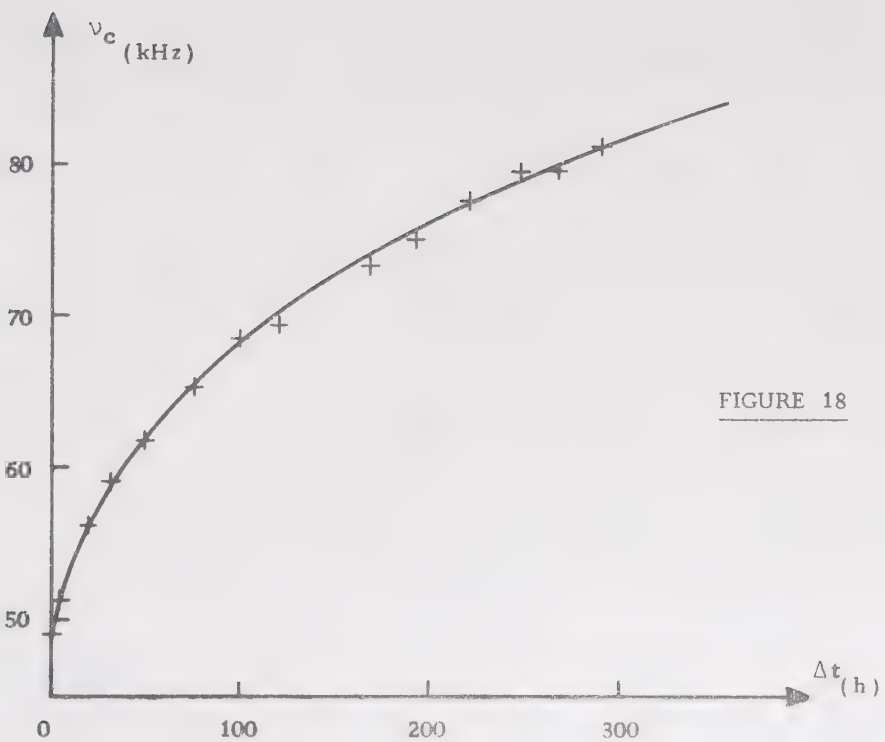


FIGURE 18

2 . ETUDE DE L'INFLUENCE DE DIVERS PARAMETRES.

2 . 1 . Influence de la teneur en sel :

Cette étude a porté sur des échantillons de 1 mm d'épaisseur conservés à - 20°C . Les diagrammes ($\log \nu_c$, $1/T$) déterminés à l'instant $\Delta t = 14$ jours (afin de ne pas perturber l'évolution du système entre $\Delta t = 0$ et $\Delta t = 14$ jours) montrent que pour $x > 3,6.10^{-5}$ environ les points expérimentaux se répartissent sur une droite (dans l'intervalle de température considéré) alors que pour $x < 3,6.10^{-5}$ ils se répartissent sur deux segments de droite. On a rapporté dans le Tableau XI (cf. page 41) les valeurs de U et de log A déduites de ces diagrammes, ainsi que les valeurs de T_D et de $\log \nu_D$ (lues sur ces courbes). On constate que T_D est compris entre - 32 °C et - 52 °C . La Figure 19 montre que U_1 et $\log A_1$ passent par un minimum pour x compris entre $1,8.10^{-5}$ et $1,8.10^{-6}$.

Les valeurs de U et de log A à l'instant $\Delta t = 0$ pour des échantillons de 1 mm d'épaisseur et de teneur en sel comprise entre $1,8 . 10^{-3}$ et $1,8 . 10^{-5}$ sont indiquées Tableau XII . (Ces échantillons étaient différents de ceux qui ont fourni les résultats consignés dans le Tableau XI afin que le balayage en température à $\Delta t = 0$ n'affecte pas l'évolution de ces derniers) .

$[NH_4Cl , H_2O]$ $\theta = -20°C$ $\Delta t = 0$ e = 1 mm

Fraction molaire x	$1,8 . 10^{-3}$	$3,6 . 10^{-4}$	$1,8 . 10^{-4}$	$3,6 . 10^{-5}$	$1,8 . 10^{-6}$
$U_{(eV)}$ (U_1)	0,30	0,22	0,24	0,18	0,18
(U_2)		0,30	0,32	0,28	0,26
$\log A_{(Hz)}$ $(\log A_1)$	11,05	9,15	9,50	7,95	7,55
$(\log A_2)$		10,90	11,00	9,95	9,30
T_D (°C)		- 32	- 44	- 40	- 41
$\log \nu_D$ (Hz)		4,62	4,23	3,97	3,74

TABLEAU XII

$[NH_4Cl\ ,\ H_2O]$ $\theta = -20°C$ $\Delta t = 14\ j$ $e = 1\ mm$

Fraction molaire x	U_1 (eV)	U_2 (eV)	$\log A_1$ (Hz)	$\log A_2$ (Hz)	T_D (°C)	$\log \nu_D$ (Hz)
$1,8 \cdot 10^{-2}$	0,35		12,20			
$3,6 \cdot 10^{-3}$	0,31		11,45			
$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,29		11,30			
$3,6 \cdot 10^{-4}$	0,30		11,25			
$1,8 \cdot 10^{-4}$	0,29		10,95			
$3,6 \cdot 10^{-5}$	0,23	0,30	8,95	10,50	- 45	3,96
$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,16	0,25	7,25	9,10	- 32	3,94
$3,6 \cdot 10^{-6}$	0,14	0,23	6,50	8,50	- 43	3,45
$1,8 \cdot 10^{-6}$	0,15	0,22	6,25	7,90	- 50	2,97
$3,6 \cdot 10^{-7}$	0,18	0,25	7,05	8,70	- 52	2,97
$1,8 \cdot 10^{-7}$	0,31	0,17	9,40	6,50	- 32	2,96
$3,6 \cdot 10^{-8}$	0,49	0,37	12,95	10,45	- 38	2,40

TABLEAU XI

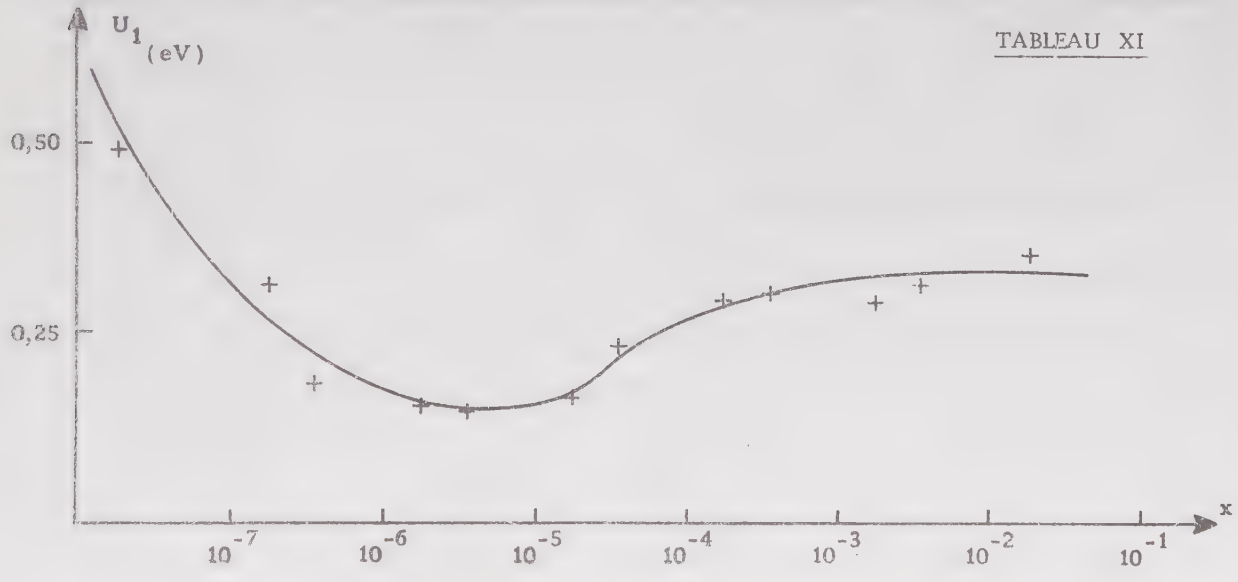
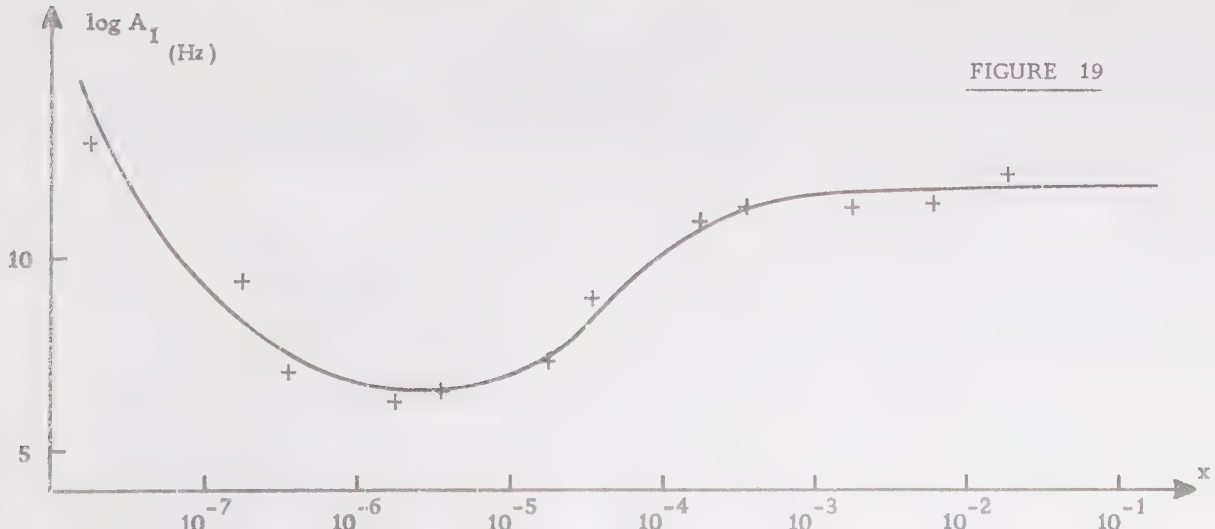


FIGURE 19



2 . 2 . Influence de l'épaisseur des échantillons :

L'évolution semble d'autant moins marquée que l'épaisseur de l'échantillon est plus grande. Le Tableau XIII , relatif aux valeurs de U et de log A , pour des échantillons de 5 mm d'épaisseur qui n'évoluent que très lentement, montre que ces quantités passent par un minimum pour une teneur en sel de l'ordre de $1,8 . 10^{-6}$ (en accord avec le résultat précédemment indiqué) .

$[NH_4Cl , H_2O]$ e = 5 mm

Fraction molaire x	$1,8 . 10^{-2}$	$1,8 . 10^{-3}$	$1,8 . 10^{-4}$	$1,8 . 10^{-5}$	$1,8 . 10^{-6}$	$1,8 . 10^{-7}$
U (eV)	0, 32	0, 31	0, 30	0, 23	0, 21	0, 37
				0, 30		0, 20
log A (Hz)	11, 55	11, 25	10, 95	8, 85	7, 85	10, 50
				10, 50		6, 90
T_D (°C)				- 52		- 40
log ν_D (Hz)				3, 54		2, 52

TABLEAU XIII

2 . 3 . Influence de la température de conservation :

L'expérience a montré que l'évolution est d'autant plus lente que la température de conservation est plus basse (R. CAZABAN-MARQUE).

3 . ETUDE DE LA PERMITTIVITE STATIQUE ε_s .

Au cours du temps, à température, épaisseur et teneur en sel fixes, on peut observer une légère diminution de ε_s . Cette variation a lieu surtout dans les premiers jours de l'évolution de l'échantillon. Par exemple le Tableau VIII indique $\varepsilon_s = 116$ à $\Delta t = 0$, $\varepsilon_s = 106$ à $\Delta t = 7,5$ heures , $\varepsilon_s = 100$ à $\Delta t \simeq 640$ heures (valeur limite atteinte au cours de l'évolution) alors qu'après 1000 heures ν_c varie encore.

Il nous a paru intéressant de savoir comment varie la permittivité statique ε_s avec la température. Pour cela lorsque l'évolution de ε_s est terminée on trace les diagrammes $\varepsilon''(\varepsilon')$ pour plusieurs températures ce qui permet de connaître $\varepsilon_s(T)$. Sur la Figure 20 sont représentés les diagrammes $\varepsilon''(\varepsilon')$ obtenus à $-23,5°C$ $-52,5°C$ et $-72°C$ pour $x = 1,8 . 10^{-4}$ et $e = 5$ mm . ε_s croît lorsque la température diminue ; le décentrage de l'arc de cercle augmente également. Aussi, le maximum de ε'' augmente peu lorsque la température décroît (du moins dans l'intervalle de température considéré) . La Figure 21 représente les variations de ε'' en fonction de $\log \nu$ à différentes températures pour $x = 1,8 . 10^{-4}$ et $e = 5$ mm . La courbe en pointillé représente le lieu de ε''_{max} . Les valeurs de ε_s relatives à cette série de mesures sont rapportées Tableau XIV.

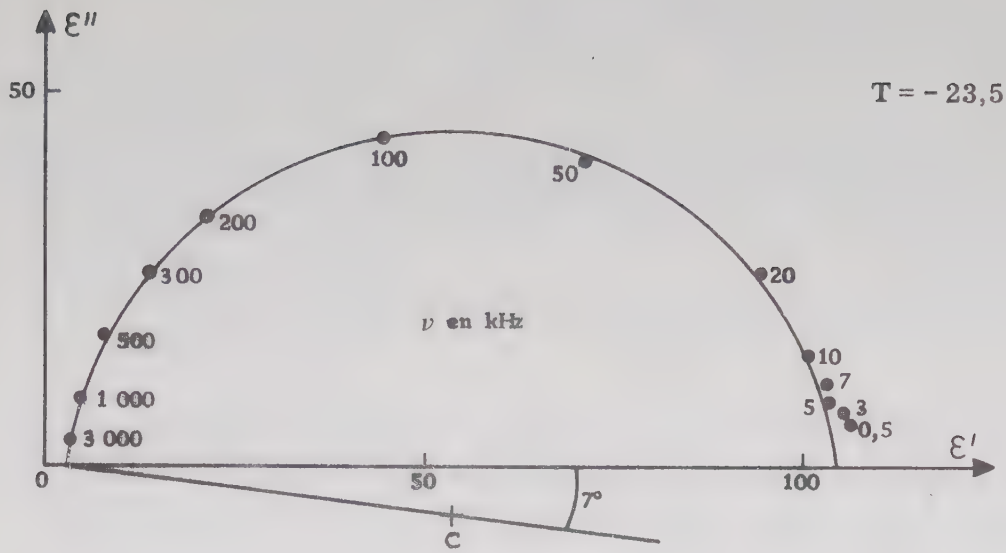
$[NH_4Cl , H_2O]$ $e = 5$ mm $x' = 1,8 . 10^{-4}$

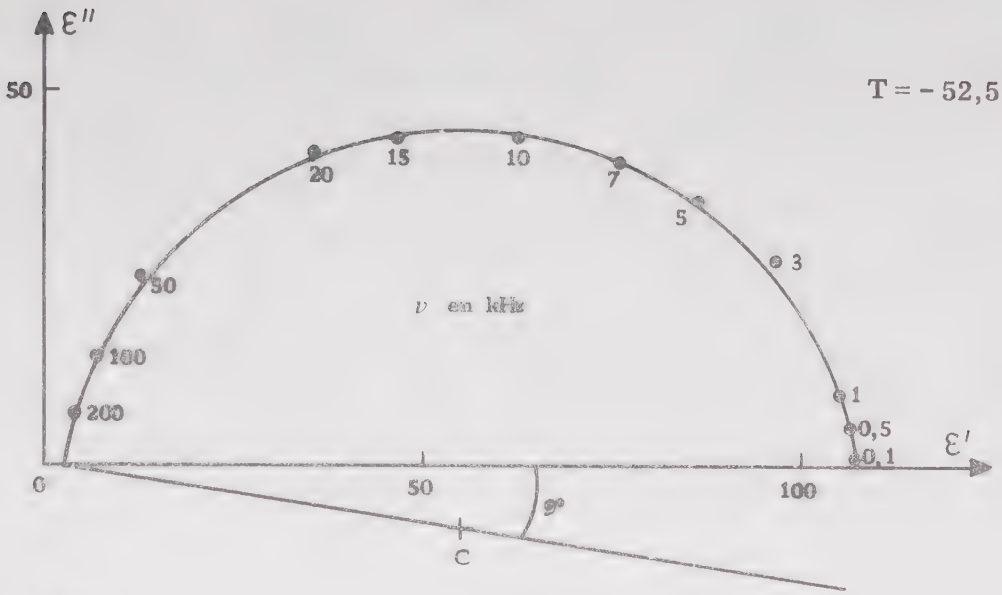
T(°C)	- 17	- 23, 5	- 27, 5	- 34, 5	- 38	- 43, 5	- 48, 5	- 52, 5	- 60	- 66	- 72
ε_s	104	104, 5	102, 5	105	106	105, 5	106	107, 5	109	111	114, 5

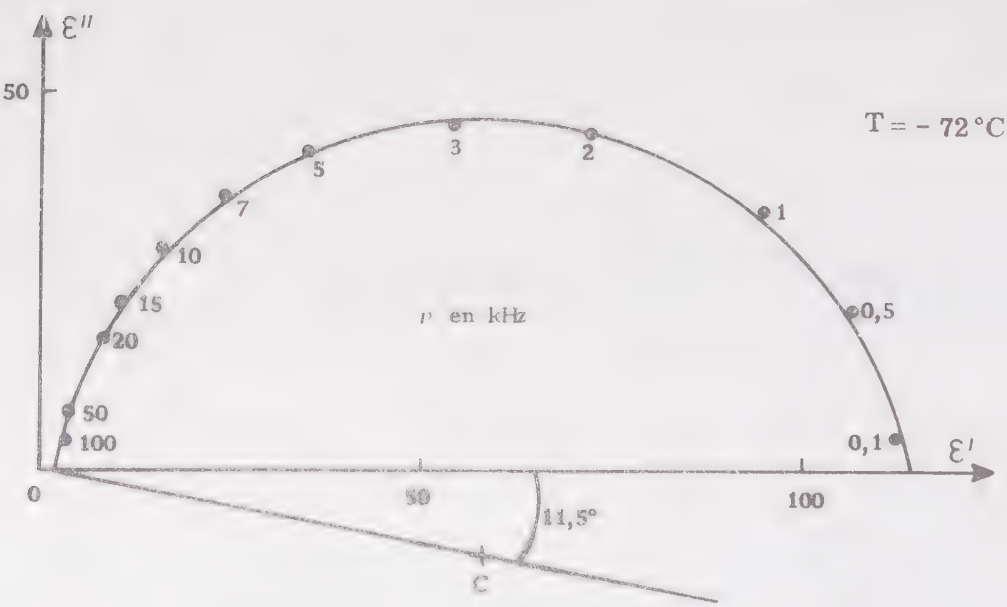
TABLEAU XIV

Notons que l'augmentation de ε_s avec $1/T$ est moins importante que pour la glace pure.

$[NH_4Cl\ ,\ H_2O]$ $\quad e = 5\,mm \quad$ $x = 1,8.10^{-4}$







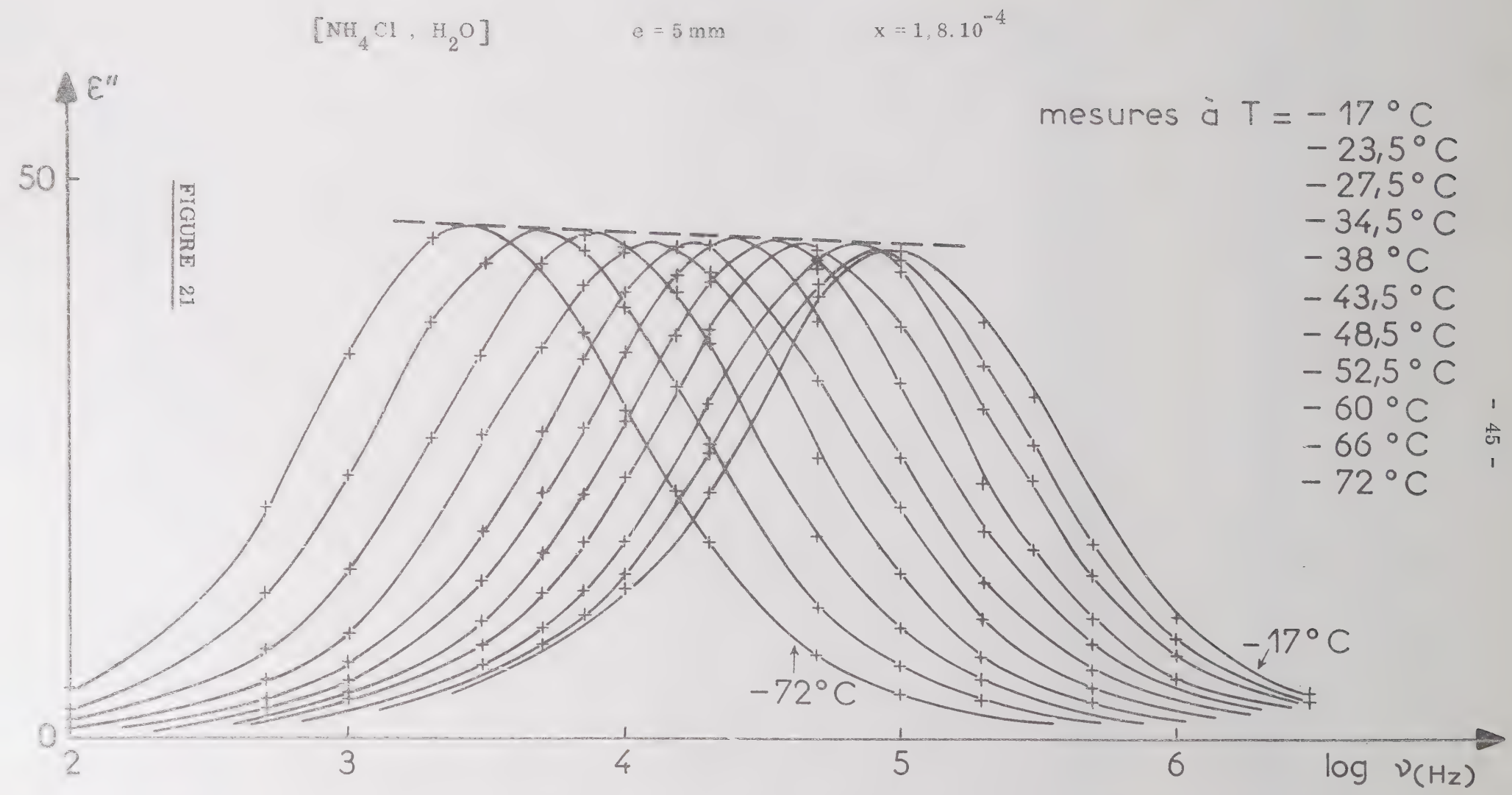

[NH4Cl , H2O]
e = 5 mm
x = 1,8.10-4
ε"
50
0
2
3
4
5
6
log ν(Hz)
mesures à T = - 17 °C
- 23,5 °C
- 27,5 °C
- 34,5 °C
- 38 °C
- 43,5 °C
- 48,5 °C
- 52,5 °C
- 60 °C
- 66 °C
- 72 °C
- 17 °C
- 72 °C

FIGURE 21

- D -

ETUDE DE LA GLACE OBTENUE AVEC LE SULFATE D'AMMONIUM

Les expériences effectuées sur des échantillons de glace obtenue avec du sulfate d'ammonium $(NH_4)_2 SO_4$, montrent que ceux-ci présentent des propriétés diélectriques particulières .

La Figure 22 représente pour $\theta = -24°C$, $e = 5\,mm$ et $x = 9 . 10^{-4}$ les variations du diagramme $\varepsilon''(\varepsilon')$ au cours du temps. L'examen de cette figure montre que le diagramme $\varepsilon''(\varepsilon')$ rétrécit et que la cinétique du phénomène est surtout rapide en début d'évolution. On a tracé l'arc de cercle obtenu en fin d'étude et celui obtenu à partir des points hautes fréquences relatifs au début de l'évolution. On peut caractériser l'évolution par la variation de la permittivité statique ε_s de l'échantillon, ou plus précisément, de l'abscisse du point de concours de l'axe des ε' avec l'arc de cercle déterminé à partir des points correspondant aux fréquences les plus élevées. En fin d'étude ce dernier est confondu avec toute la courbe $\varepsilon''(\varepsilon')$. Il faut remarquer que les courbes isofréquences , au début de l'évolution, forment un faisceau de droites concourantes. Il faut également noter la diminution importante de la permittivité limite aux hautes fréquences ε_d (de 12 à 3) .

$[(NH_4)_2 SO_4 , H_2O]$ $\theta = -24°C$ $e = 5\,mm$ $x = 9.10^{-4}$

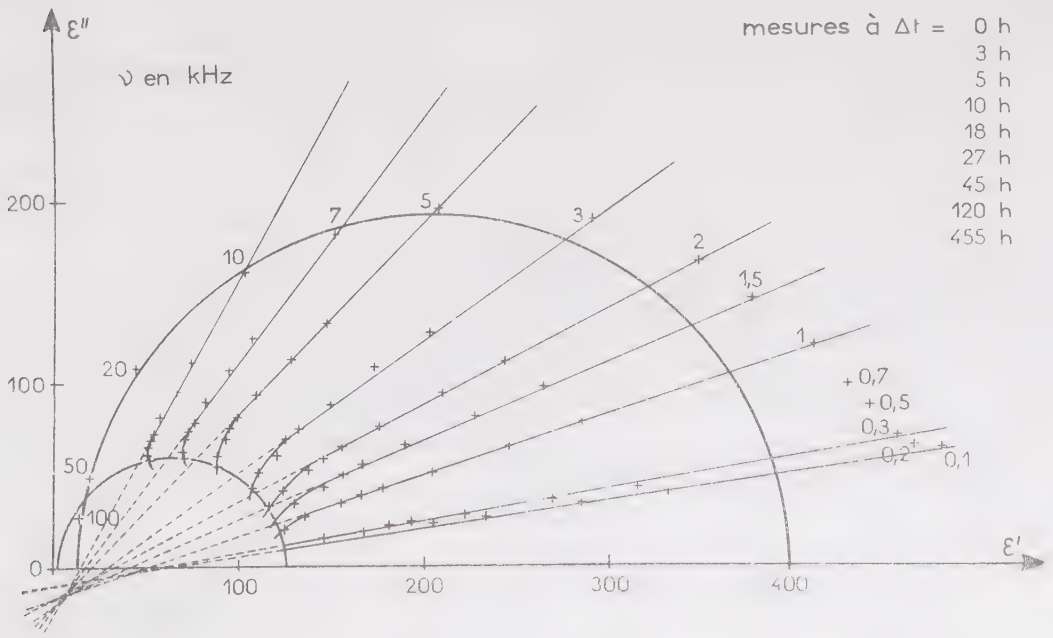


FIGURE 22

Les Tableaux XV et XVI montrent l'influence de :

- la température de conservation θ , à épaisseur et teneur en sel fixes (Tableau XV)
- l'épaisseur e , à température de conservation et teneur en sel fixes (Tableau XVI) .

Lorsque θ diminue , ε_s diminue aussi ; à - 31°C , ε_s est déterminé directement à partir du diagramme $\varepsilon''(\varepsilon')$.

$[(NH_4)_2 SO_4 , H_2O]$ e = 5 mm $x = 9 . 10^{-4}$

θ = - 24°C

$\Delta t_{(h)}$	0	3	5	10	18	27	45	120	455
ε_s	398	272	232	193	167	157	146, 5	130	126

θ = - 31 °C

$\Delta t_{(h)}$	0	22	90	142
ε_s	160	131, 5	124	122

θ = - 40°C

$\Delta t_{(h)}$	0	20	44
ε_s	137, 5	121	118

TABLEAU XV

$[(NH_4)_2 SO_4 , H_2O]$ θ = - 24°C $x = 9 . 10^{-4}$

e = 5 mm

$\Delta t_{(h)}$	0	3	5	10	18	27	45	120	455
ε_s	398	272	232	193	167	157	146, 5	130	126

e = 1 mm

$\Delta t_{(h)}$	0	5	25	92	117	141	597
ε_s	198	181	150, 5	134, 5	131, 5	131	125

e = 0, 5 mm

$\Delta t_{(h)}$	0	16	40	498
ε_s	144	125	123	120

TABLEAU XVI

On a également étudié l'influence de la teneur en sel à épaisseur et température de conservation fixes. Les mesures ont été faites pour $e = 5\,mm$ $\theta = -24°C$ et $x = 9.10^{-3}$, 9.10^{-4} , 9.10^{-5} et 9.10^{-6} .

Pour $x = 9.10^{-3}$ on observe pour les premières mesures une conductivité ; la courbe $\varepsilon''(\varepsilon')$ ne présente pas de maximum, mais seulement un point d'inflexion. Au cours du temps cette conductivité décroît lentement. Après 3 jours de conservation à $\theta = -24°C$, il n'y a toujours pas de maximum de ε'' .

Pour $x = 9.10^{-4}$ nous avons déjà indiqué comment se présentent les phénomènes. La façon dont se produit la congélation varie d'une expérience à l'autre ; l'échantillon est polycristallin et les ions sont piégés différemment d'un échantillon à l'autre. Les résultats ne sont donc pas quantitativement tout à fait reproductibles, d'autant plus que les phénomènes observés présentent une grande ampleur. Toutefois lorsqu'on passe d'un échantillon à l'autre, l'ordre de grandeur est respecté et les phénomènes sont reproductibles qualitativement.

Pour $x = 9.10^{-4}$ les Figures 23 et 24 (cf. page 50) représentent le rétrécissement des courbes $\varepsilon''(\varepsilon')$ observé pour $e = 1\,mm$ et $e = 0,5\,mm$ à $\theta = -24°C$. On voit que le phénomène a d'autant moins d'ampleur que l'épaisseur est plus faible. Cependant, dans tous les cas, le diagramme final a sensiblement les mêmes dimensions.

Pour $x = 9.10^{-5}$ les courbes $\varepsilon''(\varepsilon')$ ont la même allure que pour $x = 9.10^{-4}$, toutes les autres conditions étant identiques ; mais l'intensité du phénomène est plus faible. Sur la Figure 25 (cf. page 51) sont rapportés quelques-uns des résultats obtenus. On voit que les courbes isofréquences forment un faisceau de droites concourantes, si l'on excepte les points relatifs aux fréquences les plus basses.

Enfin pour $x = 9.10^{-6}$ on obtient pour $\Delta t = 0$ le diagramme $\varepsilon''(\varepsilon')$ représenté Figure 26 (cf. Page 51) . On voit que les dimensions du diagramme de COLE-COLE sont normales et que la conductivité est très faible.

Ce phénomène de rétrécissement du diagramme $\varepsilon''(\varepsilon')$ est, bien entendu, à rapprocher de la diminution signalée pour ε_s sur la glace pure et les échantillons formés avec NH_4Cl , mais il est de plus grande ampleur. Signalons que des échantillons provenant de solutions aqueuses de nitrate d'ammonium NH_4NO_3 ont un comportement comparable à ceux de sulfate d'ammonium, mais les variations de ε_s dans le temps sont plus faibles. Ainsi pour $x = 1,8.10^{-3}$ $e = 5\,mm$ $\theta = -31°C$, ε_s passe de 127 à 113 lorsque Δt passe de 0 à 6 jours.

$[(NH_4)_2 SO_4 , H_2O]$ $\theta = -24°C$ $e = 1\,mm$ $x = 9.10^{-4}$

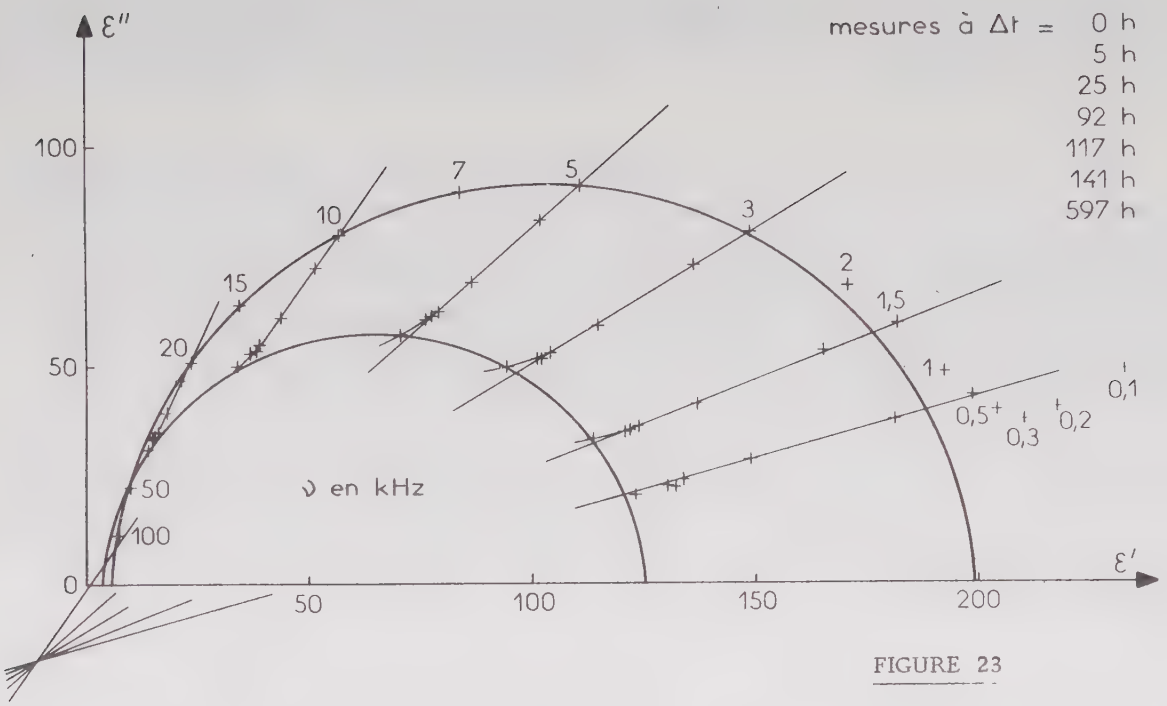


FIGURE 23

$[(NH_4)_2 SO_4 , H_2O]$ $\theta = -24°C$ $e = 0,5\,mm$ $x = 9.10^{-4}$

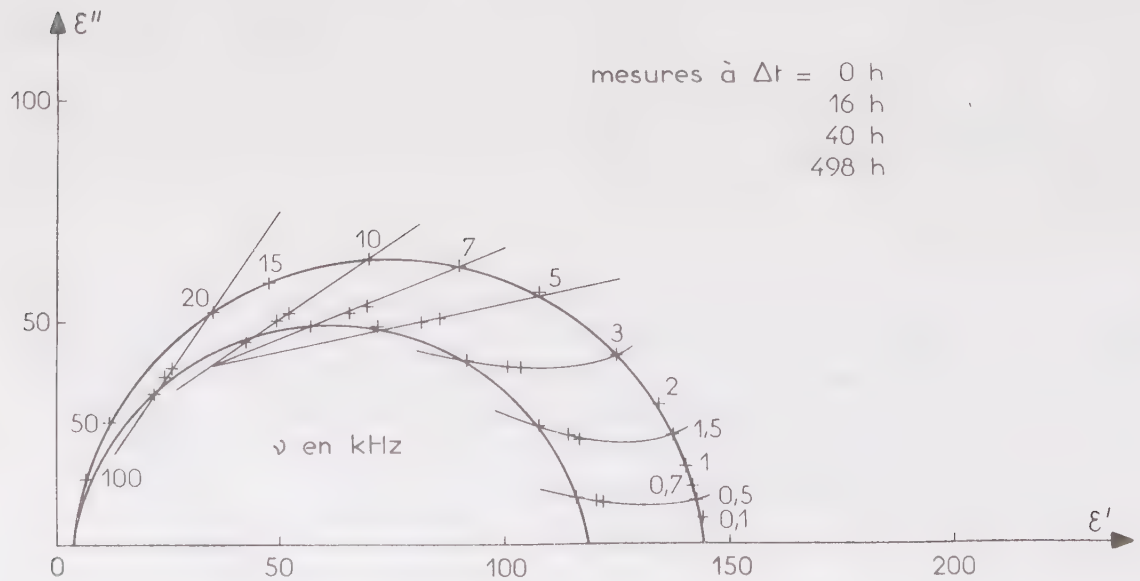


FIGURE 24

$[(NH_4)_2 SO_4 , H_2O]$ $\theta = -24°C$ $e = 5\,mm$ $x = 9.10^{-5}$

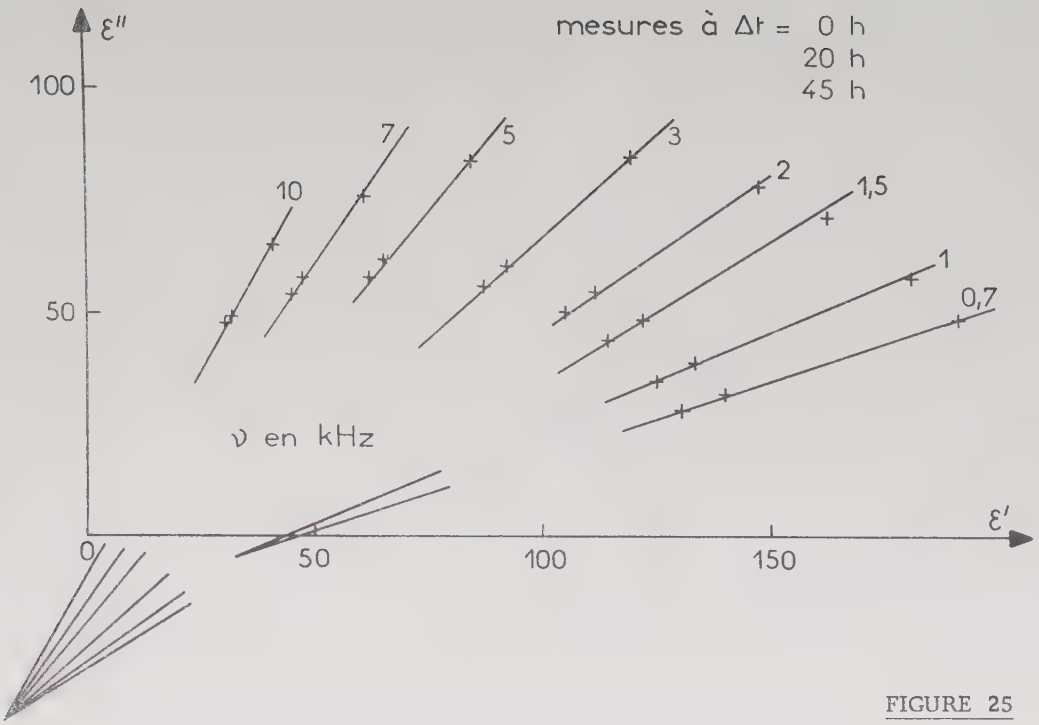


FIGURE 25

$[(NH_4)_2 SO_4 , H_2O]$ $\theta = -24°C$ $\Delta t = 0$ $e = 5\,mm$ $x = 9.10^{-6}$

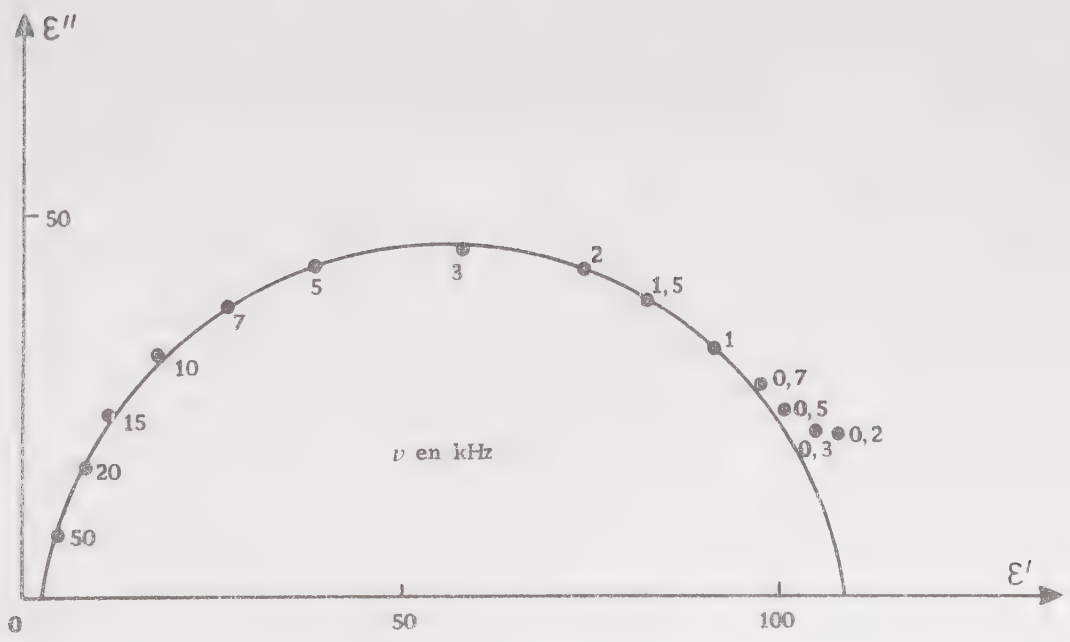


FIGURE 26

- C H A P I T R E III -

A - ANALYSE DES RESULTATS RELATIFS A LA CONDUCTIVITE

B - PROPRIETES DIELECTRIQUES DES SYSTEMES A PLUSIEURS CONSTITUANTS

C - PHENOMENES LIES A LA PRESENCE DE COUCHES INTERFACIALES CONDUCTRICES

D - PHENOMENES LIES A LA PRESENCE DE ZONES CONDUCTRICES

E - PHENOMENES LIES A LA PRESENCE DE ZONES ISOLANTES

- A -

ANALYSE DES RESULTATS RELATIFS A LA CONDUCTIVITE

1 . 1 . On observe au cours du temps, pour la glace polycristalline, une évolution de la conductivité stationnaire χ_s qui se traduit par un changement de forme du diagramme $\varepsilon''(\varepsilon')$. D'autre part, χ_s décroît avec la température. Enfin les expériences de A. BARBIER semblent indiquer que le couplage conductivité-absorption dipolaire est d'autant plus faible que l'épaisseur des échantillons est plus faible : il est vraisemblable que l'épaisseur e de l'échantillon influe sur la cinétique du phénomène.

1 . 2 . Nous avons montré, par ailleurs, que les échantillons obtenus à partir de solutions aqueuses de NH_4Cl présentent, dès la première mesure de la permittivité complexe ε^* (effectuée environ 2 heures après leur introduction dans le thermostat), des domaines d'absorption par conduction et relaxation pratiquement disjoints. Il y a donc, à cet égard, une différence assez nette avec les échantillons de glace pure, pour lesquels il existe une conductivité résiduelle non négligeable, qui ne disparaît que lentement au cours du temps.

Notons, toutefois, qu'il est possible de faire apparaître une conductivité d'ensemble pour ces échantillons en les portant à une température supérieure à leur température eutectique. Ils sont alors constitués par des polycristaux de glace enrobés de solution interstitielle provenant de la fusion du magma eutectique. Pour le binaire NH_4Cl , H_2O à $\theta = -13,5\,°C$ cette solution a une fraction molaire $x = 6,4 . 10^{-2}$ voisine de celle de la solution eutectique ($x_E = 7,4.10^{-2}$) dont la conductivité est de l'ordre de $18,4\,\Omega^{-1}\,m^{-1}$ à cette température (valeur obtenue par extrapolation à partir des valeurs indiquées par J. TIMMERMANS). Elle pénètrerait entre les cristaux de glace et, devenant plus interstitielle, il se produirait une diminution progressive de la conductivité d'ensemble de l'échantillon.

Pour les expériences effectuées à température $\theta > T_E$ les temps mis en jeu au cours de l'évolution sont voisins de ceux observés pour la glace pure. Aussi, en ce qui concerne les différences observées aux températures sous-eutectique entre le comportement de la glace pure et celui des échantillons contenant NH_4Cl , on peut penser qu'elles sont dues à la différence de structure qui existe entre ces deux types d'échantillons. En effet, du fait de l'existence même d'une branche de congélation du diagramme de phases, la croissance

"dynamique" peut être quasi-réversible, alors que pour la glace pure (ou le magma eutectique) cette croissance est "statique" puisqu'elle s'effectue à température fixe et est irréversible s'il y a une surfusion, même faible. Il n'est pas impossible que NH_4^+ ou Cl^- accélèrent la cinétique, mais il semble plus probable que c'est la différence de structure (polycristallinité différente) qui doit être mise en cause.

1.3. Dans le cas des échantillons obtenus par solidification de solutions aqueuses de sulfate d'ammonium, il faut certainement tenir compte de la grosseur de l'ion SO_4^{--} par rapport à celle des ions NH_4^+ et Cl^-. Ces deux derniers s'intègrent assez facilement dans le réseau cristallin (la plus grande partie des ions se trouve dans le magma eutectique, mais une faible partie dope la glace en s'incluant dans le réseau). L'ion SO_4^{--} perturbe certainement le réseau cristallin entraînant par là même, la présence, localement, de zones désordonnées.

Rappelons ici que lorsque des impuretés sont incluses dans un réseau cristallin les propriétés du système sont perturbées, même lorsque ces impuretés sont en très faible proportion. En effet, les atomes ou ions, sont suffisamment proches les uns des autres pour que les propriétés de l'ensemble soient affectées. Par exemple, les atomes étrangers de nickel dans un alliage à 99,999 % de cuivre et 0,001 % de nickel, répartis de manière homogène comme dans une solution de substitution solide de structure cubique face centrée sont distants les uns des autres de 48 Å seulement. Ils sont suffisamment serrés pour que leur effet ne soit pas négligeable sur les propriétés physiques de l'alliage considéré (M. J. SINNOT). Un autre exemple est celui des semi-conducteurs artificiels : un très petit nombre d'impuretés suffit à modifier fortement leurs propriétés.

En ce qui concerne la glace, les conditions de dopage d'un monocristal ont été étudiées théoriquement par C. JACCARD - L. LEVI, puis par C. JACCARD. Ces auteurs ont montré qu'il existe un gradient de concentration des impuretés. Il est certain que dans notre cas l'hétérogénéité du dopage est due au fait que la concentration de la solution liquide augmente, au fur et à mesure que la glace se forme. H. BLICKS - H. EGGER - N. RIEHL observent effectivement un fort gradient de concentration des impuretés dans les directions radiales, lors de la croissance dans des tubes de monocristaux de glace dopés de HF et NH_4F. Des dosages ont été faits, entre autres par S. ZAROMB - R. BRILL et L. LEVI - L. LUBART. Pour une concentration de la solution initiale (NH_4OH) de l'ordre de 10^{-2}, on trouve dans la glace une concentration de l'ordre de 10^{-5}.

1.4. On peut penser que le comportement particulier des sels d'ammonium (NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3) est attribuable à la possibilité pour l'ion NH_4^+ de remplacer une molécule d'eau dans le réseau cristallin de la glace. Il faut mettre toutefois à part les solutions de NH_4F. Ce sel isomorphe de la glace, donne de véritables solutions solides glace-sel (S. ZAROMB - R. BRILL).

1 . 5 . Enfin il ne semble pas que l'on puisse attribuer les différents phénomènes d'évolution observés (aussi bien pour la conductivité, que pour l'absorption dipolaire) à des phénomènes d'électrodes pour l'ensemble des raisons qui suivent :

Pour des dispersions de cristaux de glace au sein d'un support inerte on observe toujours une évolution des propriétés diélectriques, qui dans ce cas ne peut correspondre qu'à une variation des propriétés diélectriques de la phase dispersée (G. EVRARD) . Mêmes conclusions pour des émulsions de glace dopée (H. SAINT GUIRONS) .

Le comportement des échantillons dépend fortement du sel utilisé. Les fréquences observées à l'absorption maximale sont dans certains cas suffisamment élevées pour que l'on puisse écarter l'hypothèse d'effet d'électrode (Figures 8 , 12 , 15 , 16) . Enfin nous avons déjà indiqué qu'il n'y avait pas de réaction chimique aux électrodes .

2 . La glace polycristalline pure est formée d'un assemblage de polyèdres séparés par des couches interfaciales. Les résultats relatifs aux échantillons salins de type NH_4Cl conservés au-dessus de la température eutectique, ainsi que ceux relatifs à la conductivité de la glace pure, conduisent à penser que les couches interfaciales sont conductrices. Cette hypothèse est à rapprocher de celle faite par H. H. G. JELLINEK , W. A. WEYL , P. R. CAMP - W. KISZENICK - D. ARNOLD , N. H. FLETCHER qui admettent l'existence d'une couche superficielle du cristal de glace pouvant être conductrice . Nous formulons la même hypothèse, mais en supposant qu'elle est valable au niveau des surfaces de séparation polyèdre - polyèdre .

D'autre part, l'existence de zones désordonnées conductrices a été suggérée par divers auteurs. C'est ainsi que E. J. MURPHY admet la présence de différents domaines de "conductivité locale" au sein de la glace ; ceux-ci seraient distincts et liés à l'existence de "surfaces internes" constituées par des molécules d'eau plus ou moins liées. L'existence d'inclusions liquides a été montrée par D. DUPUY , D. BELL - R. W. MYATT - R. E. RICHARDS et par J. P. LE PETIT . On peut se demander dans quelle mesure les zones désordonnées, résultant de la présence d'ions dans le réseau cristallin, ne pourraient pas correspondre précisément à des zones conductrices .

Enfin l'existence de zones isolantes peut aussi être envisagée : elles correspondraient, par exemple, à la présence éventuelle de bulles de gaz au sein du cristal (A. E. CARTE) .

3 . Hypothèses sur la structure du polycristal de glace :

En conclusion, nous supposons que :

- L'échantillon est constitué par un assemblage de polyèdres cristallins .
- Ces polyèdres sont séparés les uns des autres par des couches interfaciales plus ou moins conductrices .
- A l'intérieur de chaque polyèdre peuvent exister des zones perturbées pouvant présenter des propriétés différentes de celles du reste du réseau de la glace .

4 . Le modèle ainsi défini comporte plusieurs constituants . La valeur ε^* de la permittivité de l'échantillon peut être considérée comme une fonction des valeurs ε_i^* des permittivités des différents constituants i et de leurs proportions relatives. On est ramené, en quelque sorte, au cas d'une dispersion dont il faut expliquer le comportement du point de vue diélectrique .

- B -

PROPRIETES DIELECTRIQUES DES SYSTEMES A PLUSIEURS CONSTITUANTS

1 . Loi de T. HANAI : l'étude des propriétés électriques des dispersions a suscité l'intérêt de très nombreux chercheurs. Le problème étant compliqué, ce sont les systèmes à deux constituants qui ont été surtout étudiés .

Le problème consiste à déterminer la permittivité complexe ε^* de la dispersion en fonction des permittivités complexes ε^*_1 et ε^*_2 des deux composants, et de leurs proportions relatives. Nous écrivons :

$$\varepsilon^* = T \left[\varepsilon^*_1 , \varepsilon^*_2 , \Phi \right]$$

Φ étant la fraction volumique du constituant 1 dans le mélange .

Etudiant les propriétés diélectriques des émulsions à phase aqueuse dispersée dans un milieu isolant, M. CLAUSSE a montré, par une analyse numérique, que la loi proposée par T. HANAI rend compte de façon satisfaisante des observations expérimentales .

Rappelons que la loi de T. HANAI correspond à un modèle de dispersion sphérique, le constituant 1 étant dispersé sous la forme de particules sphériques au sein d'une substance 2 qui constitue la phase continue du système. La permittivité complexe ε^* de la dispersion est donnée par la relation :

$$\left(\frac{\varepsilon^*_1 - \varepsilon^*_2}{\varepsilon^*_1 - \varepsilon^*} \right)^3 \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon^*_2} = \frac{1}{(1-\Phi)^3}$$

ou si l'on considère les conductivités complexes :

$$\left(\frac{\chi^*_1 - \chi^*_2}{\chi^*_1 - \chi^*} \right)^3 \frac{\chi^*}{\chi^*_2} = \frac{1}{(1-\Phi)^3}$$

Dans le cas général, toutes les grandeurs, sauf Φ , sont complexes et fonctions de la fréquence du champ appliqué ν . Il n'est donc pas possible d'expliciter commodément, dans le cas général, la fonction $\varepsilon^*(\nu)$. Signalons toutefois les deux cas suivants :

- La phase dispersée est parfaitement conductrice ; alors : $\varepsilon^* = \dfrac{\varepsilon^*_2}{(1-\Phi)^3}$

- La phase continue est conductrice, la phase dispersée ne l'étant pas : la conductivité stationnaire de l'ensemble est donnée par : $\chi_s = \chi_{2s}\,(1-\Phi)^{3/2}$

2 . Etude d'un cas particulier : la phase dispersée est parfaitement conductrice . La relation de T. HANAI s'écrit alors :

$$\varepsilon^* = \frac{\varepsilon^*_2}{(1-\Phi)^3}$$

Si ε^*_2 représente une relaxation de type dipolaire DEBYE, d'énergie d'activation U , on aura pour ε^* un phénomène du même type. Le diagramme $\varepsilon''(\varepsilon')$ aura même allure, l'énergie d'activation et le facteur de fréquence seront les mêmes que pour $\Phi = 0$. Quel que soit Φ, on doit trouver $U = C^{te}$ $\log A = C^{te}$ $\varepsilon_s\,(1-\Phi)^3 = C^{te}$ et $\varepsilon_d\,(1-\Phi)^3 = C^{te}$. Nous avons vérifié ces résultats pour des émulsions de mercure dans un support adéquat.

Ce dernier est constitué d'un mélange formé de 5 grammes de lanoline et de 15 grammes d'huile de vaseline (qualité "produits purs pour analyses"). L'absorption étant faible, il est nécessaire d'utiliser une cellule de capacité active élevée. La Figure 27 représente le diagramme $\varepsilon''(\varepsilon')$ de l'émulsionnant pur obtenu à +4°C . Une étude en fonction de la température fournit une énergie d'activation de relaxation $U = 0,77$ eV avec $\log A = 20,00$. Les permittivités limites ε_s et ε_d sont des fonctions croissantes de la température. ε_s passe de 2,965 à +4°C à 2,595 à -33,5°C , ε_d diminuant de 2,365 à 2,275 dans les mêmes conditions.

Ainsi, dans le cas des émulsions de mercure dans ce support émulsionnant, la phase continue présente un phénomène de relaxation, la phase dispersée étant parfaitement conductrice dans la gamme des fréquences utilisées. La réalisation d'émulsions de mercure à fortes fractions volumiques étant très difficile, nous avons seulement étudié des émulsions correspondant à $\Phi = 0,05$, $\Phi = 0,10$ et $\Phi = 0,15$. On observe dans le plan $(\varepsilon'', \varepsilon')$ des arcs de cercles très décentrés, comme pour l'émulsionnant pur.

Dans le Tableau XVII sont indiquées les valeurs obtenues pour ε_s , ε_d et ε''_{max} (valeur de ε'' au maximum d'absorption) en fonction de Φ (Φ 0 correspond à l'émulsionnant pur) et de la température. La deuxième partie du tableau indique les valeurs de $\varepsilon_s(1-\Phi)^3$, $\varepsilon_d(1-\Phi)^3$ et $\varepsilon''_{max}(1-\Phi)^3$. A température fixe on voit que l'on a sensiblement les mêmes valeurs, compte tenu des erreurs expérimentales sur Φ et sur ε''_{max} , ε_s et ε_d . Le Tableau XVIII fournit les valeurs de U et de log A ; on voit que ces valeurs sont elles aussi sensiblement identiques.

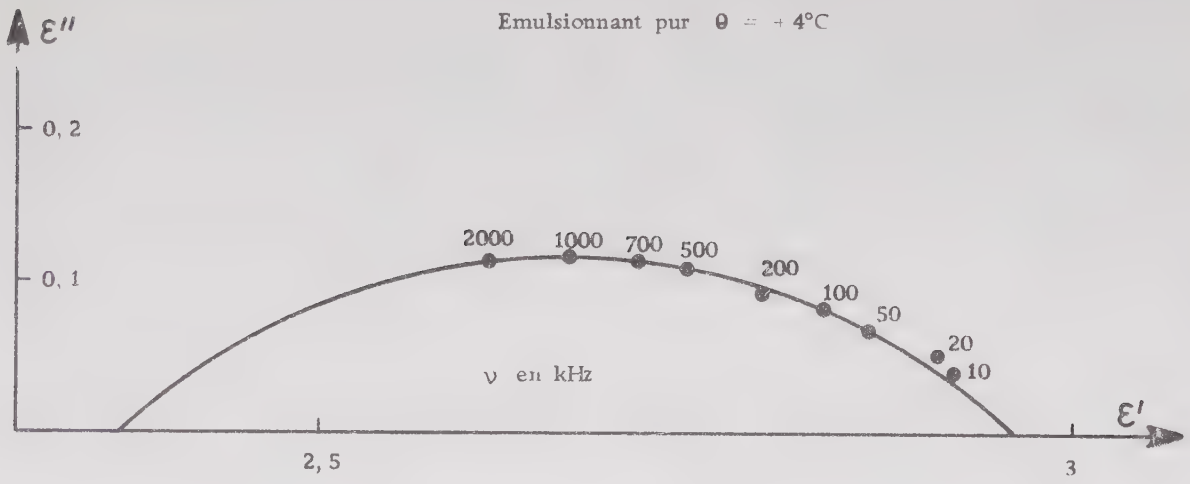


FIGURE 27

TABLEAU XVII

T(°C)		Φ = 0	Φ = 0, 05	Φ = 0, 10	Φ = 0, 15
+ 4	ε_s	2, 965	3, 450	4, 010	4, 625
	ε_d	2, 365	2, 810	3, 250	3, 795
	ε''_{max}	0, 120	0, 130	0, 155	0, 180
- 5	ε_s	2, 865	3, 375	3, 875	4, 565
	ε_d	2, 350	2, 767	3, 245	3, 785
	ε''_{max}	0, 105	0, 110	0, 125	0, 150
- 16	ε_s	2, 760	3, 263	3, 755	4, 425
	ε_d	2, 315	2, 750	3, 165	3, 760
	ε''_{max}	0, 080	0, 085	0, 095	0, 125
- 24, 5	ε_s	2, 620	3, 190	3, 630	4, 285
	ε_d	2, 300	2, 740	3, 145	3, 765
	ε''_{max}	0, 065	0, 067	0, 070	0, 100
- 33, 5	ε_s	2, 595	3, 075	3, 540	4, 165
	ε_d	2, 275	2, 735	3, 145	3, 730
	ε''_{max}	0, 055	0, 057	0, 060	0, 075
- 41	ε_s			3, 435	4, 065
	ε_d			3, 130	3, 705
	ε''_{max}			0, 045	0, 055

T(°C)		Φ = 0	Φ = 0, 05	Φ = 0, 10	Φ = 0, 15
+ 4	$\varepsilon_s(1-\Phi)^3$	2, 965	2, 958	2, 923	2, 840
	$\varepsilon_d(1-\Phi)^3$	2, 365	2, 409	2, 369	2, 331
	$\varepsilon''_{max}(1-\Phi)^3$	0, 120	0, 111	0, 113	0, 111
- 5	$\varepsilon_s(1-\Phi)^3$	2, 865	2, 894	2, 825	2, 803
	$\varepsilon_d(1-\Phi)^3$	2, 350	2, 372	2, 366	2, 324
	$\varepsilon''_{max}(1-\Phi)^3$	0, 105	0, 094	0, 091	0, 092
- 16	$\varepsilon_s(1-\Phi)^3$	2, 760	2, 799	2, 737	2, 718
	$\varepsilon_d(1-\Phi)^3$	2, 315	2, 358	2, 307	2, 309
	$\varepsilon''_{max}(1-\Phi)^3$	0, 080	0, 073	0, 069	0, 077
- 24, 5	$\varepsilon_s(1-\Phi)^3$	2, 620	2, 735	2, 646	2, 632
	$\varepsilon_d(1-\Phi)^3$	2, 300	2, 349	2, 293	2, 312
	$\varepsilon''_{max}(1-\Phi)^3$	0, 065	0, 057	0, 051	0, 061
- 33, 5	$\varepsilon_s(1-\Phi)^3$	2, 595	2, 636	2, 581	2, 558
	$\varepsilon_d(1-\Phi)^3$	2, 275	2, 34[illegible]	2, 293	2, 291
	$\varepsilon''_{max}(1-\Phi)^3$	0, 055	0, 049	0, 044	0, 046
- 41	$\varepsilon_s(1-\Phi)^3$			2, 504	2, 496
	$\varepsilon_d(1-\Phi)^3$			2, 282	2, 275
	$\varepsilon''_{max}(1-\Phi)^3$			0, 033	0, 034

TABLEAU XVIII

Φ	0	0, 05	0, 10	0, 15
$U_{(eV)}$	0, 77	0, 81	0, 76	0, 78
$\log \omega_{(Hz)}$	20, 00	20, 80	19, 90	20, 20

3 . Autres travaux relatifs aux émulsions :

3 . 1 . De nombreux travaux ont été consacrés aux propriétés diélectriques d'émulsions dont l'une des phases est constituée d'eau ou de solution saline aqueuse .

En particulier, M. OKER-BLOM a étudié la conductivité électrique de suspensions de sable au sein d'un milieu continu de conductivité χ^*_2 constitué par une solution saline stabilisée par de la gélatine. Bien que les particules en suspension ne soient pas sphériques, les variations de la conductivité stationnaire en fonction de Φ sont représentées par $\chi_s = \chi_{2s}(1-\Phi)^{3/2}$, relation identique à celle que fournit la théorie de T. HANAI .

R. F. DE LA RUE - C. W. TOBIAS ont étudié la conductivité de suspensions de grains de verre et de sable, de cylindres de polystyrènes, dans des solutions électrolytiques, en s'intéressant plus particulièrement à l'influence des dimensions et de la forme des particules en suspension. Les valeurs expérimentales obtenues sont correctement représentées par l'équation $\chi_s = \chi_{2s}(1-\Phi)^{3/2}$, quelle que soit la nature de la solution électrolytique employée, la forme ou les dimensions des particules en suspension.

3 . 2 . R. GUILLIEN a montré que la permittivité statique ε_s de suspensions de sphères de KCl et de $PbCl_2$ dans de l'huile, du tétrachlorure de carbone, ou de l'air est correctement représentée par l'expression :

$$\left(\frac{\varepsilon_{1s} - \varepsilon_{2s}}{\varepsilon_{1s} - \varepsilon_s}\right)^3 \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_{2s}} = \frac{1}{(1-\Phi)^3}$$

ε_{2s} représentant la permittivité réelle de la phase continue et ε_{1s} celle de la phase dispersée. Il montre également que la permittivité ε' d'émulsions de mercure dans de l'huile de permittivité ε'_2 est donnée par la formule :

$$\varepsilon' = \varepsilon'_2 \frac{1}{(1-\Phi)^3}$$

Ce dernier résultat a été vérifié par T. NAIKI - K. FUJITA - S. MATSUMURA et par M. CLAUSSE .

3 . 3 . La plupart de ces travaux montrent seulement que les permittivités aux hautes et basses fréquences sont données par les lois limites tirées de la relation générale de T. HANAI . Ils n'établissent aucune relation entre celle-ci et la relaxation observée par exemple sur les émulsions, les auteurs s'étant contentés de procéder à une vérification aux extrémités du domaine de relaxation (où ε^* est réel) .

M. CLAUSSE a procédé par contre à une analyse complète et approfondie de la relation de T. HANAI dans le cas d'émulsions à support inerte (ε^*_2 = constante réelle) , et il a montré qu'elle rend compte de façon satisfaisante des résultats expérimentaux. D'autre part, ceux que nous rapportons sur les émulsions de mercure la valident à tout le plan (ε'' , ε') lorsque le support présente une absorption.

Signalons enfin que J. LACHAISE a cherché à étendre la relation de T. HANAI à des systèmes polydispersés (dispersions de cristaux de glace et de gouttes d'eau surfondue dans un support inerte) . L'accord entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques s'est montré, là encore, satisfaisant.

3 . 4 . La relation de T. HANAI est donc actuellement, celle qui semble rendre compte de la manière la plus satisfaisante, des résultats obtenus dans tout le domaine de fréquences et jusqu'à des fractions volumiques élevées, indépendamment de la forme des corpuscules formant la phase dispersée, de la nature du support émulsionnant (isolant, conducteur ou de type dipolaire) et du nombre de constituants (systèmes polydispersés) , sous réserve que les systèmes considérés présentent une isotropie statistique.

Aussi avons-nous utilisé cette relation pour analyser les propriétés diélectriques du modèle de glace polycristalline que nous proposons.

4 . Critique de la loi de T. HANAI :

L'étude du modèle de la "dispersion sphérique" dans le cas des faibles fractions volumiques de phase dispersée, montre comment on peut relier les caractéristiques diélectriques d'un mélange à celles des phases qui le composent. On a la loi de Lord RAYLEIGH.

T. HANAI a basé sa démonstration dans le cas des fortes fractions volumiques en supposant que la loi de Lord RAYLEIGH reste applicable lors d'un processus d'accroissement infiniment petit de la phase dispersée. Bien que l'on prenne ainsi en considération l'augmentation de permittivité de la phase continue entourant une particule dispersée, il n'est pas évident que la méthode d'intégration utilisée rende compte de toutes les intéractions entre les particules

dispersées. D'autre part la démonstration suppose que l'on a affaire à des dispersions de globules (il n'est toutefois pas nécessaire qu'ils aient même rayon).

La confrontation avec l'expérience donnant des résultats satisfaisants nous utilisons cette loi ; mais nous insistons sur le fait que les calculs que nous allons présenter ne constituent qu'une première approche du problème et que les résultats obtenus seront surtout d'ordre qualitatif. Ceci, d'autant plus que le nombre de constituants intervenant dans notre problème est supérieur à 2, et que nous allons envisager seulement les différents couples possibles, l'utilisation de la relation de T. HANAI avec plus de 2 constituants étant extrêmement compliquée (J. LACHAISE).

5 . Méthode de l'analyse numérique :

La relation donnant ε^* s'écrit de manière très générale : $\varepsilon^* = T\left[\varepsilon^*_1 , \varepsilon^*_2 , \Phi\right]$ où ε^*_1 est la permittivité relative complexe de la phase dispersée, ε^*_2 celle de la phase continue et ε^* celle de l'ensemble. Φ est la fraction volumique du constituant 1 .

La permittivité relative complexe ε^* d'un mélange à deux constituants est donc fonction de 2 variables complexes ε^*_1 et ε^*_2 et d'un paramètre réel Φ . Si ε^*_1 et ε^*_2 sont fonctions de la fréquence ν du champ appliqué, ε^* est aussi fonction de ν par l'intermédiaire de ε^*_1 et ε^*_2 . Pour peu que $T\left[\varepsilon^*_1 , \varepsilon^*_2 , \Phi\right]$ soit assez compliqué, l'expression littérale de ε^* en fonction de ν n'est pas aisément utilisable. Aussi on opère par analyse numérique.

On considère que la relation donnant ε^* est une transformation dans le plan complexe, qui associe au couple de points représentatifs de ε^*_1 et ε^*_2 , un point représentatif de ε^* (Φ étant donné) :

$$\varepsilon^* = T\,(\varepsilon^*_1 , \varepsilon^*_2)_\Phi$$

ε^*_1 et ε^*_2 étant des fonctions de la fréquence ν du champ appliqué, leurs points représentatifs décrivent dans le plan complexe deux courbes paramétrées par ν . Le point représentatif de ε^* décrit donc une courbe paramétrée par ν .

Lorsque la relation de définition est du 1er degré en ε^* il n'y a pas de difficulté. Par contre si elle est de degré supérieur à un, il y aura plusieurs solutions possibles ; pour distinguer celle qui a un sens physique, on tiendra compte de ce que $\varepsilon' > 0$ et $\varepsilon'' > 0$. On utilisera aussi un critère de continuité : il faut que ε^* tende vers une valeur réelle ($\varepsilon'' \to 0$) lorsque ν tend vers l'infini.

L'équation en ε^* tirée de la relation de T. HANAI est résolue à l'aide d'une calculatrice I B M à laquelle on fournit les valeurs numériques de ε^*_1 et ε^*_2 (couvrant une gamme de fréquences) et les valeurs du paramètre Φ. Pour chaque valeur de Φ on obtient la valeur numérique de ε^* correspondant à chaque valeur de la fréquence ν. On peut donc construire point par point les courbes représentant les variations de ε^* en fonction de ν et correspondant aux différentes valeurs de Φ.

- C -

PHENOMENES LIES A LA PRESENCE DE COUCHES INTERFACIALES CONDUCTRICES

Nous allons d'abord étudier l'influence sur les propriétés diélectriques du polycristal de glace, des couches interfaciales conductrices introduites dans notre schéma.

1 . La phase dispersée représentant le réseau normal de la glace, on prendra pour ε^*_1 l'expression d'une absorption dipolaire DEBYE . Les couches interfaciales constituent la phase continue et possèdent seulement des propriétés conductrices. On a donc posé :

$$\varepsilon^*_1 = \varepsilon_{1d} + \frac{\varepsilon_{1s} - \varepsilon_{1d}}{1 + j\nu/\nu_1} \qquad \text{et} \qquad \varepsilon^*_2 = \varepsilon_{2d} - \frac{j\,\chi_{2s}}{2\pi\,\varepsilon_o\,\nu}$$

Dans ces conditions, les relations limites fournies par la relation de T. HANAI aux hautes et basses fréquences sont :

$$\left(\frac{\varepsilon_{1d} - \varepsilon_{2d}}{\varepsilon_{1d} - \varepsilon_d}\right)^3 \frac{\varepsilon_d}{\varepsilon_{2d}} = \frac{1}{(1-\Phi)^3} \qquad \text{pour les hautes fréquences}$$

$$\chi_s = \chi_{2s}(1-\Phi)^{3/2} \qquad \text{pour la conductivité stationnaire de l'ensemble.}$$

Remarquons que la phase continue introduite ici n'intervient que dans de faibles proportions. Aussi, dans les calculs, nous avons pris Φ voisin de l'unité. De plus, on suppose que la couche superficielle externe de l'échantillon a les mêmes propriétés que les couches de séparation internes .

Le couplage entre l'absorption et la conductivité ayant une grande influence, nous allons envisager plusieurs cas :

1 . 1 . $\varepsilon_{1d} = 3,08$ et $\varepsilon_{1s} = 91,50$ qui sont des valeurs relatives à la glace pure à 0°C . La valeur de la fréquence qui correspond au maximum d'absorption a été prise égale à $\nu_1 = 7230$ Hz (valeur pour la glace à 0°C) . Pour la phase continue nous avons pris $\varepsilon_{2d} = 88$ qui est la valeur pour l'eau liquide à 0°C dans le domaine des fréquences utilisées (où l'eau liquide peut être considérée comme étant uniquement conductrice). Puis nous avons envisagé différentes valeurs de χ_{2s} . Le Tableau XIX fournit les valeurs de ε_d (indépendantes de χ_{2s}) en fonction de Φ .

TABLEAU XIX

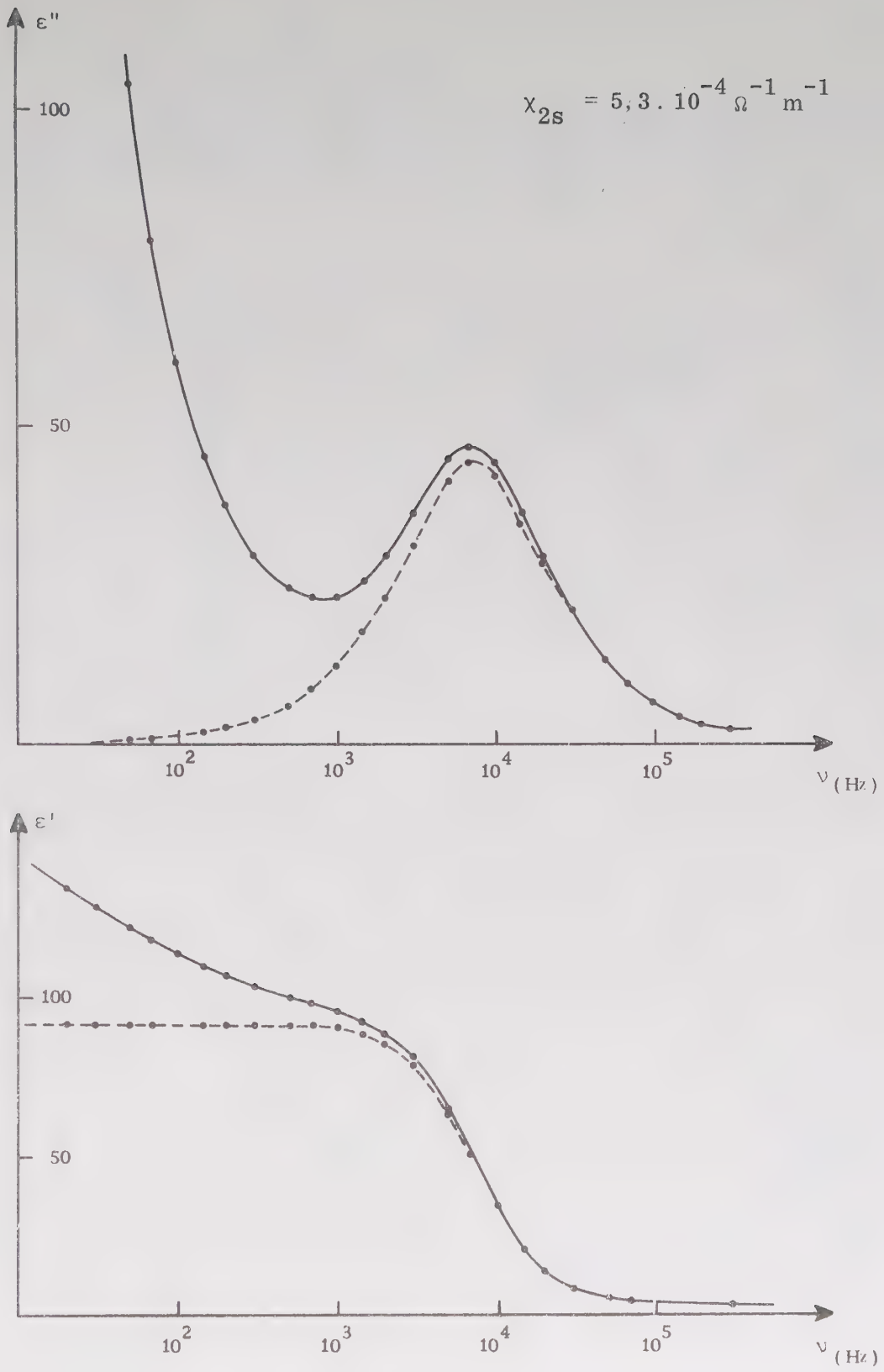
Φ	1	0,998	0,996	0,994	0,992	0,990	0,980	0,960	0,940	0,920	0,900
ε_d	3,08	3,14	3,20	3,25	3,31	3,37	3,67	4,33	5,05	5,83	6,68

a) $\chi_{2s} = 5,3 . 10^{-4} \Omega^{-1} m^{-1}$:

On fait varier Φ de 1 à 0,960 . Pour $\Phi = 0,960$ on n'observe pas de maxima de ε'' lorsque la fréquence varie : ε'' est fonction décroissante de ν et lorsque $\nu \to 0$, $\varepsilon'' \to \infty$. Dans le diagramme $\varepsilon''(\varepsilon')$ on a seulement un point d'inflexion. Pour des valeurs de Φ plus proches de 1 on observe un maximum de ε'' , un minimum et une branche de conductivité . La Figure 28 représente les courbes $\varepsilon'(\log \nu)$ et $\varepsilon''(\log \nu)$ obtenues par $\Phi = 0,994$. On a tracé en pointillé les courbes relatives à l'absorption dipolaire ($\Phi = 1$) . La Figure 29 représente les diagrammes $\varepsilon''(\varepsilon')$ obtenus pour $\Phi = 0,960$, $\Phi = 0,980$ et $\Phi = 0,994$.

Lorsqu'il y a un maximum d'absorption, la fréquence correspondant à ce maximum n'est pas celle de l'absorption dipolaire pure ($\nu_1 = 7230$ Hz) : c'est une fonction croissante de Φ . Sur la Figure 29 on voit par exemple que la fréquence relative au maximum d'absorption pour $\Phi = 0,994$ est légèrement inférieure à 7000 Hz , alors que pour $\Phi = 0,980$ elle est voisine de 5000 Hz . De même la fréquence correspondant au minimum d'absorption est d'autant plus faible que la fraction volumique $(1 - \Phi)$ de phase continue est plus faible. Il en est de même pour la valeur de ε'' au minimum. Par exemple, pour $\Phi = 0,998$ $\varepsilon''_{min} = 11,5$ aux environs de 300 Hz ; pour $\Phi = 0,990$ $\varepsilon''_{min} = 31$ aux environs de 1000 Hz . La valeur de ε'' correspondant au maximum d'absorption augmente avec $(1 - \Phi)$, jusqu'à ce que l'on observe seulement un point d'inflexion pour ε'' .

Sur la Figure 29 sont tracées les courbes isofréquences à Φ variable (des points correspondants à $\Phi = 0,990$ et $\Phi = 1$ sont indiqués) .



——— : $\Phi = 0,994$ ---- : $\Phi = 1$

FIGURE 28

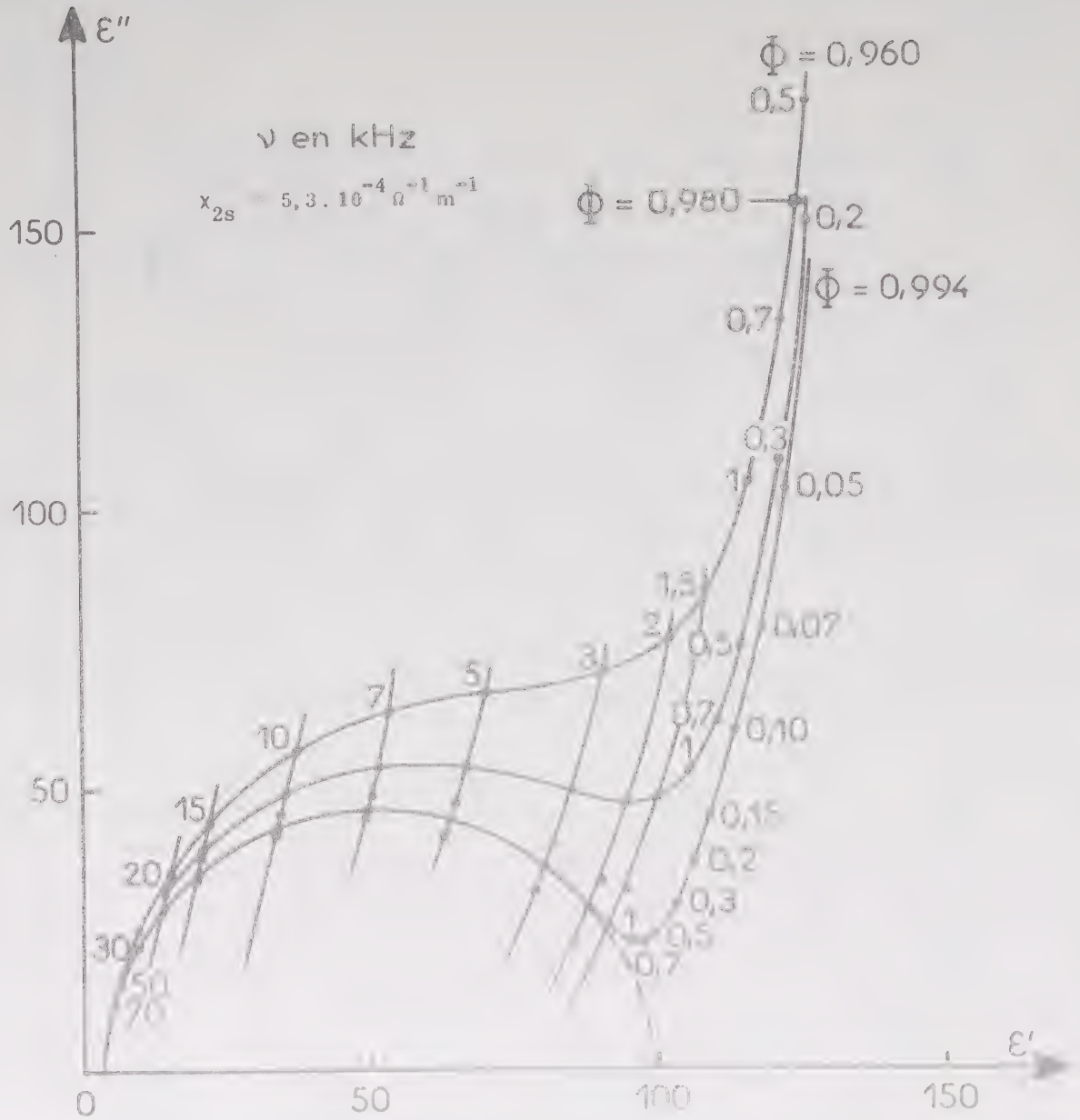

ε''
ν en kHz
x_{2s} = 5,3 . 10^{-4} Ω^{-1} m^{-1}
Φ = 0,960
0,5
Φ = 0,980
0,2
Φ = 0,994
0,7
0,3
1
0,05
1,3
2
0,5
0,07
3
5
7
10
0,7
1
0,10
15
20
30
50
76
0,15
0,2
0,3
1
0,5
0,7
150
100
50
0
50
100
150
ε'

FIGURE 29

b) $\chi_{2s} = 5,3 . 10^{-2} \Omega^{-1} m^{-1}$:

Même pour $\Phi = 0,999$ ($1 - \Phi = 10^{-3}$) on n'a pas de maximum de ε'' : la conductivité d'ensemble de l'échantillon reste trop importante.

c) $\chi_{2s} = 5,3 . 10^{-7} \Omega^{-1} m^{-1}$:

Pour $\Phi = 0,990$ ($1 - \Phi = 10^{-2}$) la conductivité d'ensemble est très faible. En effet $\chi_s = \chi_{2s} (1 - \Phi)^{3/2}$ vaut $5,3 . 10^{-10} \Omega^{-1} m^{-1}$.

1 . 2 . Pour modifier le couplage entre l'absorption dipolaire et l'absorption par conductivité on peut faire varier la fréquence ν_1 correspondant au maximum d'absorption dipolaire, la conductivité stationnaire χ_{2s} restant la même. Nous avons pris comme valeurs des constantes :

$\varepsilon_{2d} = 88$ et $\chi_{2s} = 5,3 . 10^{-4} \Omega^{-1} m^{-1}$, $\varepsilon_{1d} = 3,08$ et $\varepsilon_{1s} = 91,50$

a) pour $\nu_1 = 20\,000$ Hz et $\Phi = 0,990$ ($1 - \Phi = 10^{-2}$) le minimum de ε'' se trouve vers 2 000 Hz et vaut $\varepsilon''_{min} = 20,5$.

b) pour $\nu_1 = 200$ Hz et $\Phi = 0,998$ ($1 - \Phi = 2 . 10^{-3}$) le minimum de ε'' se trouve vers 50 Hz et vaut $\varepsilon''_{min} = 50$ alors que le maximum vaut 56 et se situe légèrement en dessus de 150 Hz .

La Figure 30 représente les diagrammes $\varepsilon''(\varepsilon')$ obtenus pour $\Phi = 0,994$ et $\nu_1 = 200$ Hz et 20 000 Hz . On peut les comparer avec le diagramme obtenu pour $\nu_1 = 7\,230$ Hz (Figure 29) . Sur la Figure 30 sont tracées les courbes isofréquences à Φ constant et ν_1 variable : on a reporté les points correspondants aux valeurs de ν_1 égales à 200 , 300 , 700 , 1 000 et 20 000 Hz.

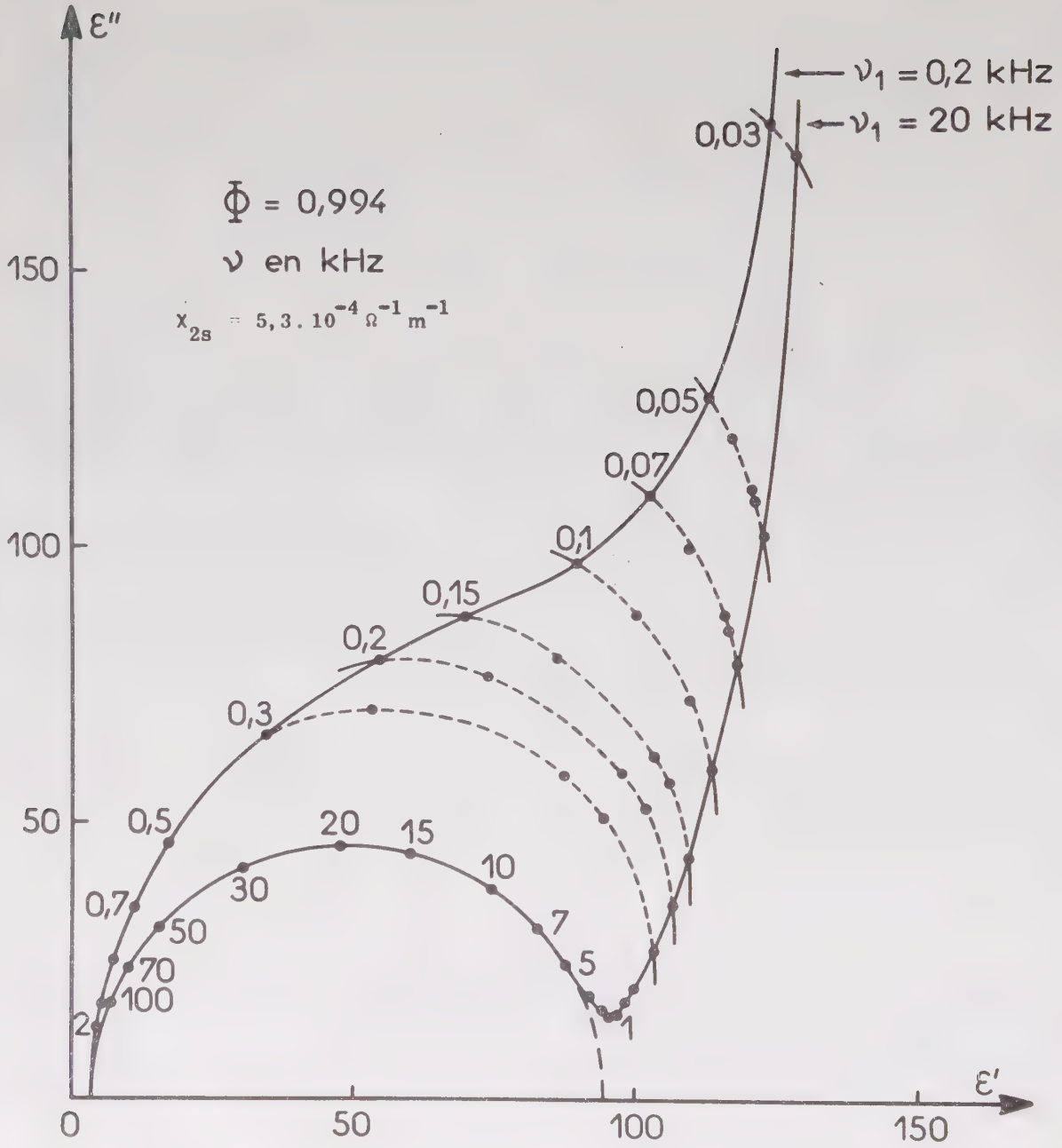

ε''
ε'
Φ = 0,994
ν en kHz
$\chi_{2s} = 5,3 . 10^{-4} \Omega^{-1} m^{-1}$
ν_1 = 0,2 kHz
ν_1 = 20 kHz
0,03
0,05
0,07
0,1
0,15
0,2
0,3
0,5
0,7
2
70
100
50
30
20
15
10
7
5
1
0
50
100
150
50
100
150

FIGURE 30

2 . Analyse critique :

2 . 1 . Les résultats théoriques obtenus sont comparables aux résultats expérimentaux que nous avons rapportés sur la conductivité de la glace polycristalline pure. On peut imaginer le processus suivant d'évolution de la conductivité :

- Au cours du temps il y a diminution partielle de la fraction volumique de la phase continue (par suite de réorganisations aux interfaces) .

- La conductivité des couches interfaciales internes diminue : il y a migration vers l'extérieur du polycristal des impuretés piégées au niveau des couches de passage au moment de la congélation. Il en résulte probablement une diminution de la conductivité des couches intérieures et une augmentation de celle de la couche extérieure. Nous n'en avons toutefois pas tenu compte dans notre analyse numérique (les résultats fondamentaux resteraient inchangés) .

- Il y a augmentation, au cours du temps de la fréquence d'absorption dipolaire (observation expérimentale) , ce qui réduit le couplage entre la conductivité et l'absorption .

Enfin, d'une manière générale, la température T intervient par son influence sur les valeurs χ_{2s} , Φ et ν_1 .

2 . 2 . Il est difficile de développer une théorie quantitative pour la cinétique d'évolution de la conductivité d'ensemble, du fait de sa complexité résultant de la superposition des différents phénomènes qui entrent en jeu .

2 . 3 . Pour des échantillons salins,il faut remarquer que du fait de leur mode d'obtention, leur polycristallinité est différente de celle de la glace pure . Ceci pourrait expliquer en partie que pour certains sels on ait un découplage important entre l'absorption et la conduction. Le découplage est aussi renforcé par le fait que l'inclusion d'ions dans le réseau cristallin semble augmenter la fréquence du maximum d'absorption dipolaire .

En ce qui concerne les expériences réalisées au-dessus de la température eutectique avec des échantillons de solutions de NH_4Cl , rappelons à nouveau que la phase liquide est constituée de solution dont la concentration est voisine de celle de l'eutectique. Lorsque la teneur totale en sel vaut $x = 3,6 . 10^{-4}$,la

fraction volumique de phase liquide vaut environ $5 . 10^{-3}$ à $-13,5°C$, et à cette température la conductivité stationnaire de la solution eutectique vaut $18,4\ \Omega^{-1} m^{-1}$ (obtenue par extrapolation des valeurs indiquées par J. TIMMERMANS) . Si on calcule $\chi_s = \chi_{2s}(1-\Phi)^{3/2}$ on trouve $6 . 10^{-3}\ \Omega^{-1} m^{-1}$, qu'on peut comparer à la valeur $1,5 . 10^{-3}\ \Omega^{-1} m^{-1}$ obtenue pour $\Delta t = 0$. Celle-ci, légèrement inférieure, peut s'expliquer par le fait que l'échantillon a déjà commencé son évolution au moment de la mesure $\Delta t = 0$. L'échantillon est formé initialement d'un agglomérat de cristaux de glace, entourée de solution conductrice, elle-même en contact avec les électrodes de la cellule ; cette solution doit pénétrer entre les cristaux et devenir plus interstitielle, ce qui doit entraîner une diminution progressive de la conductivité d'ensemble de l'échantillon .

2 . 4 . Enfin l'analyse numérique montre que, lorsque la courbe $\varepsilon''(\varepsilon')$ présente une branche de conductivité, la fréquence du maximum d'absorption ne correspond pas à celle de la relaxation pure : il y a un effet de déplacement dû à la conductivité. On doit apporter une correction au terme $\varepsilon''(\nu)$ pour avoir la valeur de $\varepsilon''_1(\nu)$ (l'indice 1 correspond ici à l'absorption dipolaire DEBYE) , mais il y a aussi une correction à apporter à $\varepsilon'(\nu)$. Pensant que des charges localisées doivent créer une permittivité parasite, quelques auteurs avaient proposé dans certains cas, des relations semi-empiriques pour corriger ε'' (Par exemple J. F. JOHNSON - R. H. COLE) . Dans notre cas les corrections à apporter à ε' et ε'' ne sont certainement pas indépendantes .

3 . Existence d'une "eau libre" .

Pour la glace polycristalline pure on peut penser que les couches de séparation polyèdre-polyèdre sont constituées de molécules d'eau plus ou moins liées, constituant ce que certains auteurs appellent "l'eau libre" . Pour le pourcentage d'eau libre dans un échantillon de glace, les ordres de grandeur donnés par les auteurs sont dans l'ensemble comparables : quelques pour mille à $-15°C$. Tous s'accordent pour dire que les propriétés de cette eau sont voisines de celles de l'eau liquide .

Notre analyse suppose que l'eau libre est localisée au niveau des couches interfaciales entre les différents polyèdres constituant le polycristal. Ceci n'exclut pas pour autant la possibilité de véritables inclusions liquides .

Lorsque la température diminue, des restructurations se produisent concernant cette eau libre, analogues en quelque sorte à des ruptures de surfusion . La fraction volumique $(1 - \Phi)$ de la phase continue diminue de ce fait .

Rappelons que J.P. LE PETIT observe en hyperfréquences, sur les courbes $\varepsilon'(T)$ des accidents aux températures les plus probables de rupture de surfusion de l'eau (C. LAFARGUE). Ces accidents sont dûs d'une part aux restructurations au niveau des couches interfaciales, et d'autre part à des ruptures de surfusion se produisant au niveau d'inclusions liquides surfondues.

4 . Signalons enfin que N. MAENO a étudié les propriétés de la glace dopée de KCl à la température eutectique. Il tient compte de la solution saline interstitielle en contact avec les électrodes en l'assimilant à des canaux traversant l'échantillon, qui seraient des ellipsoïdes d'axe parallèle au champ.

- D -

PHENOMENES LIES A LA PRESENCE DE ZONES CONDUCTRICES

Nous avons imaginé l'existence, à l'intérieur des polyèdres constituant le polycristal, de zones perturbées pouvant présenter des propriétés différentes de celles du reste du réseau. Plusieurs cas simples sont à priori envisageables : on peut supposer que l'on a des zones isolantes, conductrices, présentant une absorption dipolaire etc... Dans cette partie, nous allons supposer que les zones sont conductrices ; les autres cas seront examinés par la suite.

1 . La phase dispersée correspond alors à des inclusions conductrices, la phase continue représentant le réseau normal de la glace. On peut donc poser :

$$\varepsilon^*_1 = \varepsilon_{1d} - j\,\frac{\chi_{1s}}{2\pi\varepsilon_o\nu} \qquad \text{et} \qquad \varepsilon^*_2 = \varepsilon_{2d} + \frac{\varepsilon_{2s} - \varepsilon_{2d}}{1 + j\nu/\nu_2}$$

Les valeurs limites ε_d et ε_s de ε^* sont données par :

$$\left(\frac{\varepsilon_{1d} - \varepsilon_{2d}}{\varepsilon_{1d} - \varepsilon_d}\right)^3 \frac{\varepsilon_d}{\varepsilon_{2d}} = \frac{1}{(1-\Phi)^3} \qquad \text{et} \qquad \varepsilon_s = \frac{\varepsilon_{2s}}{(1-\Phi)^3}$$

Lorsque Φ varie entre 0 et 1 , ε_d passe de manière monotone et continue de ε_{2d} à ε_{1d} , alors que ε_s croît de façon uniforme de ε_{2s} à l'infini , ε^* passant de ε^*_2 à ε^*_1 .

1 . 1 . Lorsque pour une gamme de fréquences $|\varepsilon^*_2(\nu)| \ll |\varepsilon^*_1(\nu)|$ et $|\varepsilon^*(\nu,\Phi)| \ll |\varepsilon^*_1(\nu)|$ on a

$$\varepsilon^* = \frac{\varepsilon^*_2}{(1-\Phi)^3}$$

Le diagramme de COLE-COLE peut être déduit de celui qui représente ε^*_2 par une homothétie de centre O et de rapport $1/(1-\Phi)^3$. Lorsque Φ varie, les courbes isofréquences sont des droites qui concourent à l'origine.

1 . 2 . Dans les autres cas, il faut procéder à une analyse numérique. Nous avons adopté les valeurs suivantes :

$\varepsilon_{2d} = 3,08$ $\varepsilon_{2s} = 91,50$ $\nu_2 = 7230\,Hz$ $\varepsilon_{1d} = 88$

Les valeurs de ε_s et ε_d (indépendantes de χ_{1s}) en fonction de Φ sont rapportées dans le Tableau XX.

TABLEAU XX

Φ	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
ε_s	91,5	125,5	178,7	266,8	423,6	732,0	1430	3389	11437	91500	
ε_d	3,08	4,08	5,51	7,62	10,75	15,40	22,30	32,25	46,15	64,60	88

2 . Etude en fonction de χ_{1s}

2 . 1 . $\chi_{1s} = 5,3 . 10^{-4}\,\Omega^{-1}\,m^{-1}$: pour $\Phi < 0,80$ le diagramme de COLE-COLE est assimilable à un arc de cercle, et ε^* peut être représenté par l'expression suivante :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_d + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_d)}{1 + (j\nu/\nu_c)^{(1-\alpha)}}$$

où ν_c est la fréquence pour laquelle ε'' est maximum. Le coefficient α, caractéristique de la répartition de COLE-COLE, croît avec Φ ($\Phi = 0$ $\alpha = 0$, $\Phi = 0,2$ $\alpha < 0,01$, $\Phi = 0,7$ $\alpha = 0,10$) alors que ν_c décroît lorsque Φ croît ($\Phi = 0$ $\nu_c = \nu_2 = 7230\,Hz$ $\Phi = 0,2$ $\nu_c = 6165\,Hz$ $\Phi = 0,7$ $\nu_c = 975\,Hz$). Pour $\Phi > 0,80$, le diagramme $\varepsilon''(\varepsilon')$ n'est plus un arc de cercle, mais la fréquence qui correspond au maximum d'absorption diminue toujours lorsque Φ croît. La Figure 31 correspond à $\Phi = 0,90$.

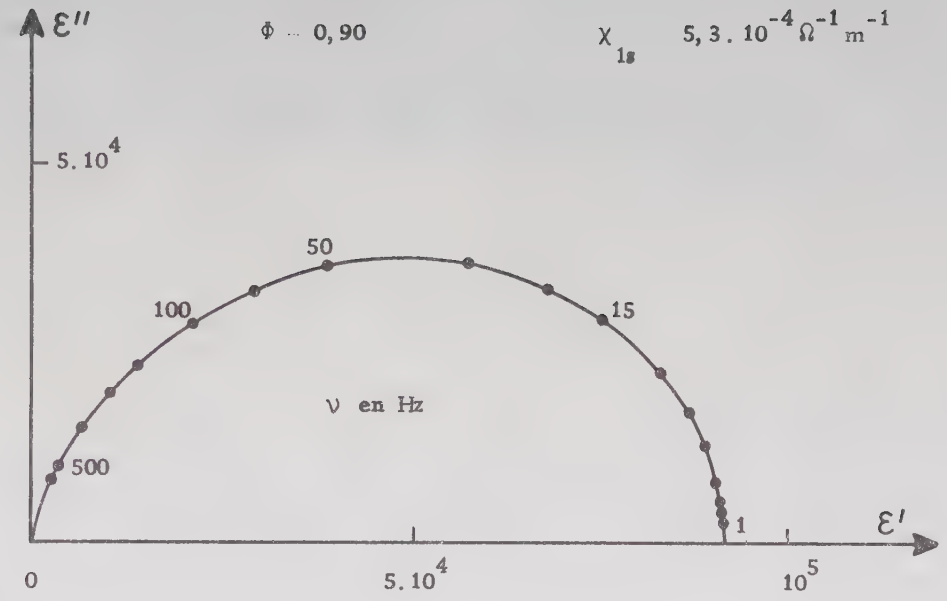


FIGURE 31

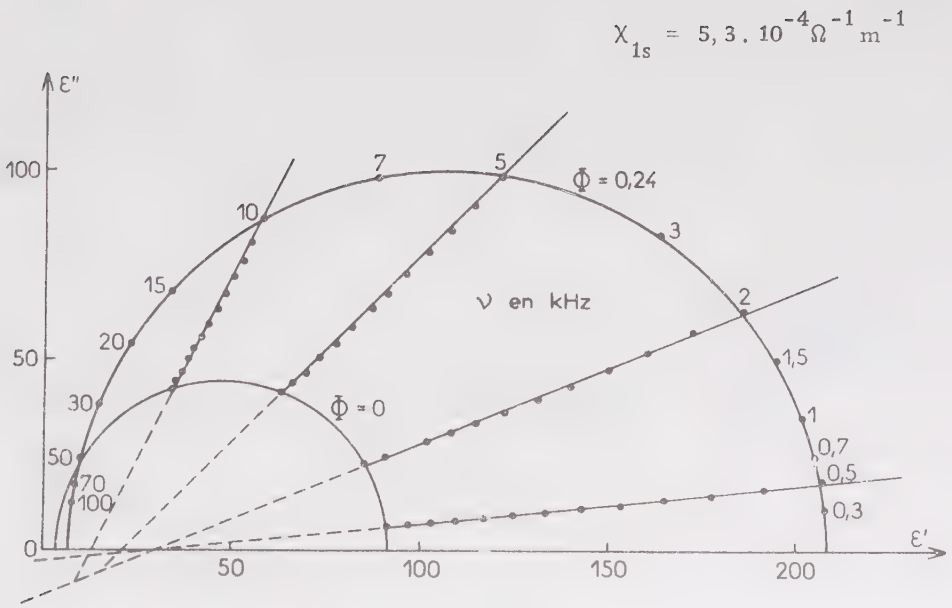


FIGURE 32

Les courbes isofréquences présentent une partie rectiligne pour les valeurs de Φ assez faibles ($\Phi \leq 0,40$) , et les droites ainsi déterminées convergent vers une même zone . La Figure 32 représente une étude réalisée pour Φ variant de 0 à 0,24 de 0,02 en 0,02 . On voit que la zone de convergence se situe au-dessous de l'origine O . Celle-ci n'est pas un point particulier, car dans la bande des fréquences utilisées $|\varepsilon^*_1(\nu)|$ n'est pas suffisamment grand devant $|\varepsilon^*_2(\nu)|$. On peut effectivement vérifier que $\varepsilon^*(1-\Phi)^3 \neq \varepsilon^*_2$. La Figure 33 représente la courbe isofréquence $\nu = 3\,000$ Hz pour les fractions volumiques les plus fortes .

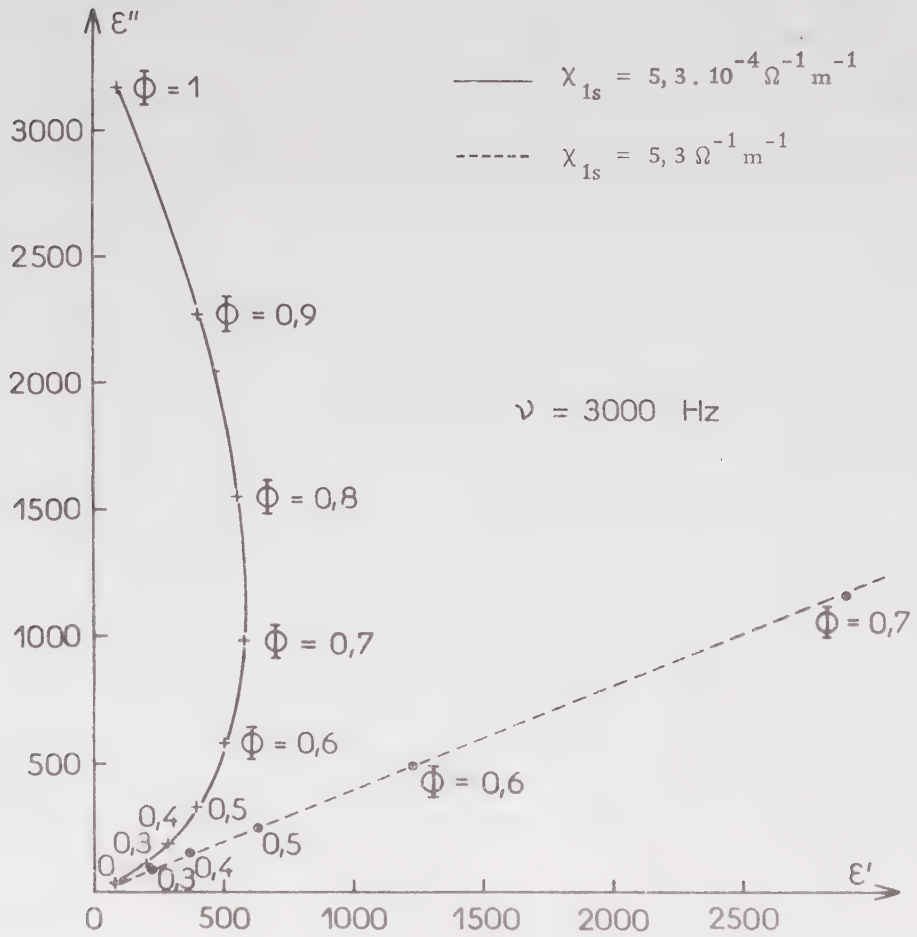


FIGURE 33

2 . 2 . $\chi_{1s} = 5,3\ \Omega^{-1}\ m^{-1}$: même pour $\Phi = 0,90$ on a un arc de cercle centré sur l'axe des ε' avec $\nu_c = \nu_2 = 7\,230$ Hz . Sur la Figure 33 est représentée la courbe isofréquence $\nu = 3\,000$ Hz . On a, en fait, une droite qui va au-delà du point paramétré par $\Phi = 0,90$. L'ensemble des courbes isofréquences forme un faisceau de droites concourant à l'origine : la Figure 34 représente une étude réalisée pour Φ variant de 0 à 0,14 de 0,02 en 0,02 .

Dans ce cas, on vérifie que $\varepsilon^*(1-\Phi)^3 = \varepsilon^*_2$, pour Φ variant de 0 à plus de 0,90 , dans la gamme des fréquences utilisées .

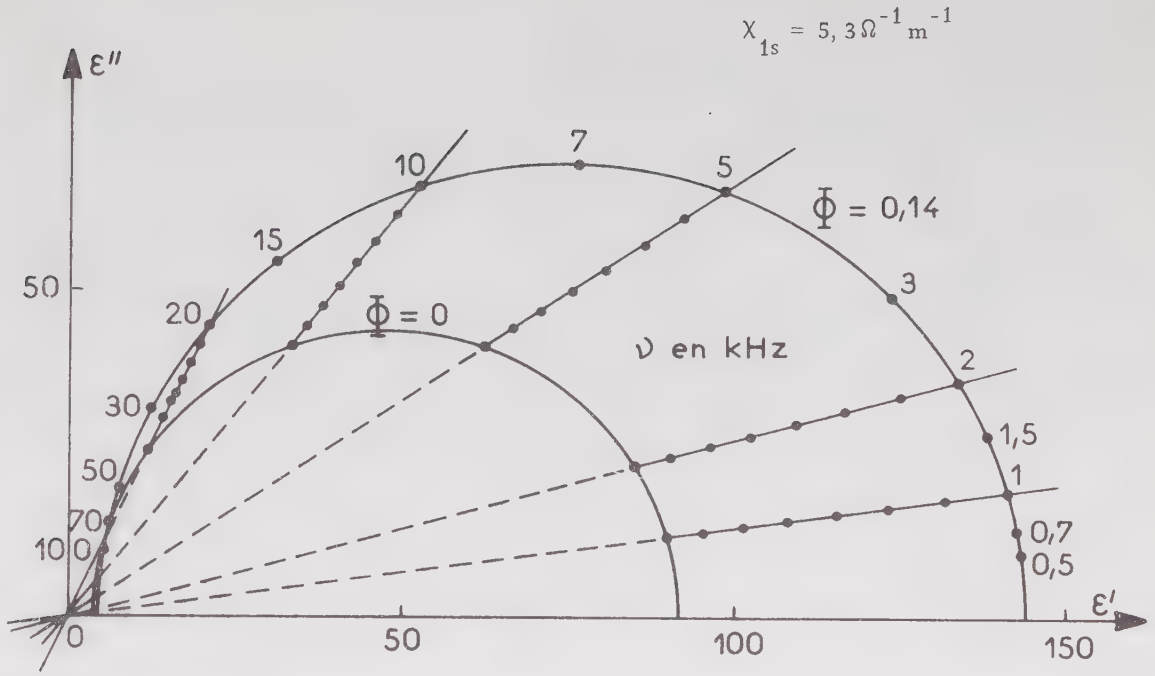


FIGURE 34

2 . 3 . $\chi_{1s} = 5,3 . 10^{-7} \Omega^{-1} m^{-1}$: on observe ici deux domaines d'absorption. La Figure 35 représente les diagrammes $\varepsilon''(\varepsilon')$ relatifs à $\Phi = 0,06$ $\Phi = 0,12$ et $\Phi = 0,24$. Les courbes isofréquences déterminées pour Φ variant de 0 à 1 ne sont pas rectilignes et ne présentent pas de caractère de convergence. Lorsque Φ croît, la valeur de ε'' relative au maximum d'absorption du domaine situé le plus haut en fréquence diminue, alors que la fréquence d'absorption augmente. C'est l'inverse qui se produit pour le domaine situé le plus bas en fréquence .

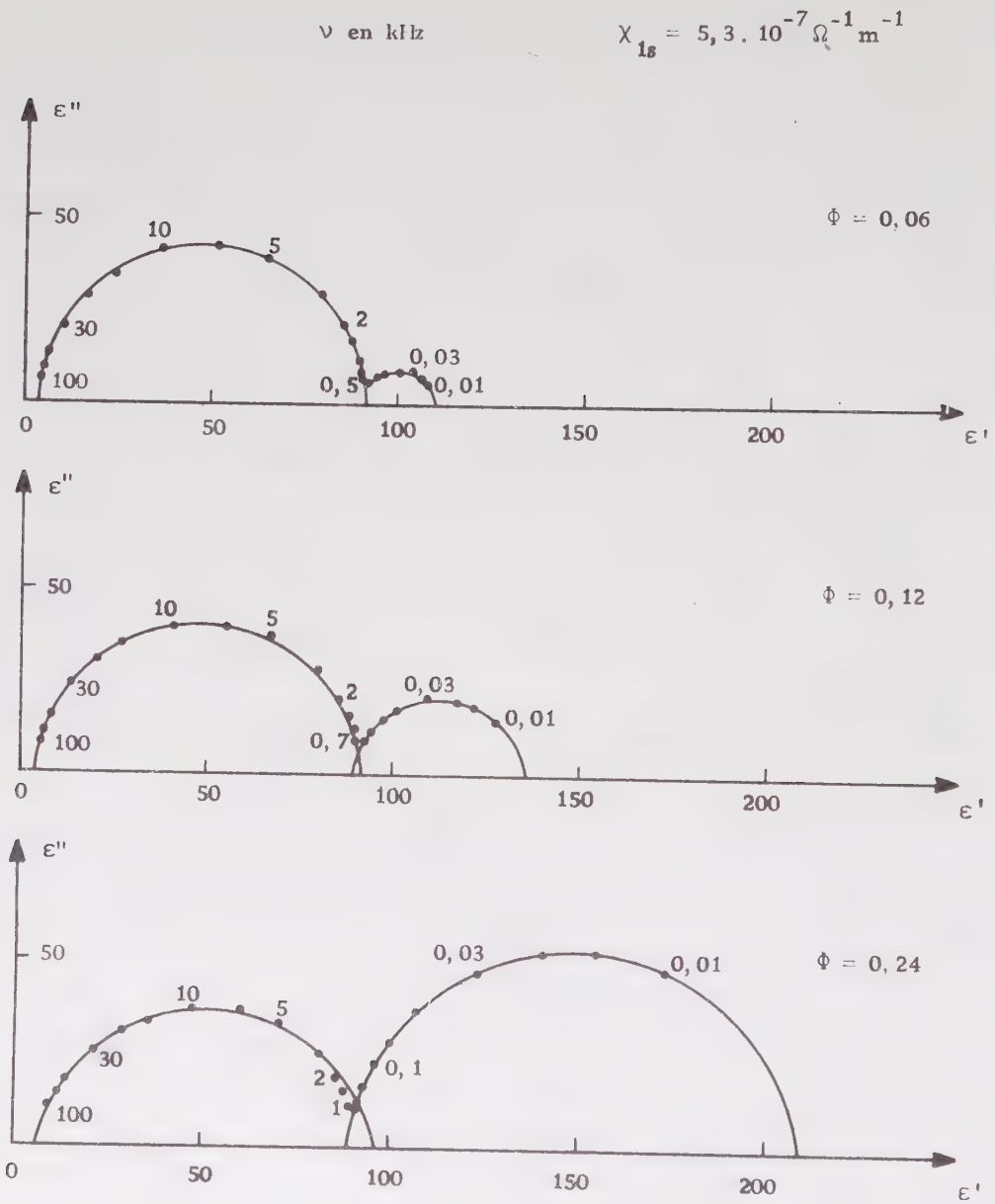


FIGURE 35

3 . Analyse critique :

3 . 1 . La comparaison des courbes expérimentales et théoriques, de même que celle des valeurs de ε_s et ε_d en fonction d'une part du temps, d'autre part de Φ , montre que le modèle proposé rend bien compte des phénomènes observés pour les échantillons formés avec le sulfate d'ammonium.

Rappelons que pour de tels échantillons, on obtient dans certaines conditions, un rétrécissement au cours du temps des diagrammes $\varepsilon''(\varepsilon')$ présentant les caractères suivants :

- les courbes isofréquences sont des droites qui concourent vers une même région, voisine de l'origine.
- il y a une forte diminution de ε_s et de ε_d .

3 . 2 . On peut imaginer le mécanisme suivant : bien qu'il n'y ait pas de solution solide $(NH_4)_2SO_4$, H_2O les cristaux de glace constituant le polycristal ainsi obtenu contiennent néanmoins des ions piégés dans le réseau au moment de la congélation . L'ion NH_4^+ s'intègre facilement, par contre pour l'ion SO_4^{--} une zone de perturbation apparaît autour de cet ion, consistant sans doute en une distorsion du réseau tridimentionnel.

Au cours du temps, des réorganisations doivent se produire au niveau de ces zones, entraînant par là même une évolution des propriétés diélectriques. L'évolution correspondrait en une diminution de Φ , c'est-à-dire à une diminution des zones localement perturbées, la valeur de χ_{1s} associée par l'analyse numérique étant de l'ordre de celle du premier cas envisagé ($\chi_{1s} = 5,3 . 10^{-4}\ \Omega^{-1}\,m^{-1}$) . Aussitôt après la congélation, le nombre de zones perturbées serait d'autant plus grand que la fraction molaire de la solution de départ est plus forte. Il est possible que ces zones correspondent à des inclusions de solution saline surfondue, ce qui expliquerait qu'elles soient d'autant moins nombreuses que la température est plus basse.

3 . 3 . Le même modèle peut rendre compte de phénomènes analogues observés sur des échantillons obtenus par solidification d'autres solutions salines aqueuses, par exemple de chlorure d'ammonium. Dans ce dernier cas , la perturbation du réseau de la glace par l'ion Cl^- est beaucoup moins importante que celle due à l'ion SO_4^{--} , et l'on peut s'attendre à observer, au cours du temps, une diminution plus faible de la permittivité statique ε_s : ceci est bien confirmé par l'expérience.

Enfin, dans le cas de la glace polycristalline pure, il suffit qu'il y ait aussitôt après congélation 1 % de zones localement conductrices (dues à des défauts dans le réseau : molécules d'eau libres, inclusions liquides, ...) pour expliquer une variation relative de ε_s de 3 % .

- E' -

PHENOMENES LIES A LA PRESENCE DE ZONES ISOLANTES

On peut aussi supposer que les zones perturbées ne présentent aucune absorption (par relaxation ou conductivité) , c'est-à-dire qu'elles correspondraient à des inclusions isolantes au sein du réseau de la glace. C'est par exemple le cas lorsque des bulles de gaz sont occluses dans le cristal.
L. LLIBOUTRY signale que la glace formée à partir d'eau liquide en l'absence de bulles (à la pression atmosphérique) peut renfermer au maximum 2,87% de bulles d'air (pourcentage en volume) . On peut alors poser :

$$\varepsilon^*_1 = \varepsilon_{1s} = C^{te} \text{ réelle} \qquad \text{et} \qquad \varepsilon^*_2 = \varepsilon_{2d} + \frac{(\varepsilon_{2s} - \varepsilon_{2d})}{1 + j\nu/\nu_2}$$

Les lois limites donnant ε_s et ε_d sont :

$$\left(\frac{\varepsilon_{1s} - \varepsilon_{2s}}{\varepsilon_{1s} - \varepsilon_s}\right)^3 \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_{2s}} = \frac{1}{(1-\Phi)^3} \qquad \text{et} \qquad \left(\frac{\varepsilon_{1d} - \varepsilon_{2d}}{\varepsilon_{1d} - \varepsilon_d}\right)^3 \frac{\varepsilon_d}{\varepsilon_{2d}} = \frac{1}{(1-\Phi)^3}$$

Nous avons pris $\varepsilon_{2d} = 3,08$ $\varepsilon_{2s} = 91,50$ $\nu_2 = 7230$ Hz .
Le cas le plus intéressant est celui pour lequel la phase dispersée représente de l'air (ou du vide). Nous avons donc pris $\varepsilon_{1s} = 1$. Toutefois, nous avons aussi considéré le cas où $\varepsilon_{1s} = 100$. Les courbes obtenues présentent un maximum de ε'' , mais il diminue avec $(\varepsilon_s - \varepsilon_d)$ lorsque Φ croît. Dans le Tableau XXI sont rapportées les valeurs de ε_s et ε_d pour différentes valeurs de Φ , lorsque $\varepsilon_{1s} = 1$ et $\varepsilon_{1s} = 100$.

Enfin, le dernier cas simple que l'on puisse envisager pour les zones perturbées, c'est de les assimiler à des régions dont les propriétés diélectriques correspondraient à une absorption dipolaire DEBYE dont la fréquence caractéristique serait différente de celle du réseau normal. Ce cas est étudié, dans le paragraphe B du Chapitre IV .

TABLEAU XXI

Φ	0	0, 1	0, 2	0, 3	0, 4	0, 5	0, 6	0, 7	0, 8	0, 9	1
ε_s	91, 50	78, 35	65, 90	54, 21	43, 33	33, 51	24, 26	16, 27	9, 52	4, 26	1
ε_d	3, 08	2, 82	2, 57	2, 33	2, 10	1, 89	1, 68	1, 49	1, 32	1, 15	1

$\varepsilon_{1s} = 1$

Φ	0	0, 1	0, 2	0, 3	0, 4	0, 5	0, 6	0, 7	0, 8	0, 9	1
ε_s	91, 50	92, 33	93, 16	94, 00	94, 84	95, 69	96, 54	97, 40	98, 26	99, 13	100
ε_d	3, 08	4, 10	5, 57	7, 75	11, 04	16, 03	23, 59	34, 78	50, 70	72, 26	100

$\varepsilon_{1s} = 100$

- CHAPITRE IV -

A - ANALYSE DES RESULTATS RELATIFS A LA RELAXATION

B - ETUDE THEORIQUE DE L'EVOLUTION DE LA RELAXATION

C - ETUDE DE LA CINETIQUE D'EVOLUTION

- A -

ANALYSE DES RESULTATS RELATIFS A LA RELAXATION

1 . L'étude des propriétés diélectriques de la glace a fait l'objet de nombreux travaux qu'il n'est pas possible de rappeler dans le cadre de ce mémoire . Signalons toutefois qu'une bibliographie relativement complète figure dans la thèse de A. BARBIER . En ce qui concerne les travaux les plus récents, le lecteur peut se reporter aux annales de "International Symposium on the Physics and Chemistry of Ice (OTTAWA , 1972)" .

Signalons seulement ici que peu d'études semblent avoir été effectuées dans des conditions expérimentales analogues aux nôtres. La plupart des auteurs qui ont observé une évolution dans le temps de certaines propriétés de la glace se bornent à en signaler l'existence .

2 . Rappels sur la structure de nos échantillons :

Les échantillons sont formés de cristaux de glace (A) enveloppés d'un magma eutectique,lui-même formé d'un mélange de cristaux de glace (B) et de sel. La branche de congélation du diagramme de phases implique lors d'un refroidissement d'une solution l'apparition en premier de cristaux de glace (A) puis , lorsque la température atteint celle de l'eutectique , la précipitation d'un agglomérat de cristaux de glace et de sel, constituant le magma eutectique . C'est la glace qui appartient à ce magma eutectique qui est désignée sous la terminologie de glace (B). La teneur en glace (A) est évidemment d'autant plus élevée que la concentration de la solution est plus faible (Tableau II) . Pour de l'eau pure elle est égale à 1 ; pour une solution de fraction molaire égale à celle de l'eutectique,elle est nulle.

Bien qu'il n'y ait pas, pour NH_4Cl , de solution solide glace - sel , les cristaux de glace contiennent néanmoins des ions piégés dans le réseau au moment de la cristallisation ; la teneur de la glace en ions dépend de la concentration de la solution lorsque celle-ci est très faible. Au fur et à mesure que la congélation se poursuit, la concentration de la solution liquide augmente ; de ce fait, le dopage

de la glace doit être plus ou moins hétérogène. Il est logique toutefois de penser que l'on atteint, à partir d'une certaine concentration de la solution une saturation du dopage.

Les échantillons obtenus à partir de faibles fractions molaires ($< 2.10^{-5}$ pour fixer les idées) sont essentiellement formés de polycristaux de glace (A) dopée, le pourcentage du magma eutectique étant alors très faible. Pour les échantillons à teneur en sel plus forte, le dopage de la glace (A) n'est pas fondamentalement différent (par suite de l'existence probable d'une saturation) mais la polycristallinité des échantillons est différente, l'importance du magma eutectique augmentant en même temps que la fraction molaire de la solution saline liquide utilisée (La prise en masse est totale à la température eutectique, mais elle commence d'autant plus tôt que la teneur en sel est plus faible). En outre, il est vraisemblable que le dopage des cristaux de glace (B) du mélange eutectique est indépendant de la teneur en sel totale de l'échantillon.

Remarquons enfin que la quantité totale de sel est généralement faible. Par exemple pour $x = 1,8.10^{-3}$ le pourcentage massique est $5,33 . 10^{-1}$, ce qui donne une fraction volumique de l'ordre de $3 . 10^{-3}$ lorsque tout le sel a cristallisé. Si l'on suppose les cristaux de sel dispersés au sein de la glace, le système doit présenter des propriétés diélectriques très peu différentes de celles de la glace pure. S'il n'y avait pas de dopage on n'observerait pas des variations aussi importantes de ν_c avec la teneur en sel.

3 . Analyse de nos résultats :

3 . 1 . L'étude aux basses fréquences des échantillons de glace obtenus par solidification de solutions salines aqueuses nous a permis de mettre en évidence une évolution de leurs propriétés diélectriques.

Cette évolution, pour une température de conservation donnée, se traduit par une augmentation de la fréquence du maximum d'absorption. L'évolution, qui est particulièrement rapide aussitôt après congélation, devient plus lente au fur et à mesure que le temps passe. En outre elle est d'autant moins rapide que l'épaisseur e de l'échantillon est plus importante. Enfin, la vitesse d'évolution est une fonction croissante de la température de conservation θ.

3 . 2 . Le Tableau XI et la Figure 19 montrent que l'énergie d'activation de relaxation et le logarithme du facteur de fréquence décroissent en fonction de la teneur en sel de la solution (à temps égal évidemment) tant que celle-ci reste inférieure à $1,8.10^{-6}$, et augmentent avec celle-ci lorsqu'elle est supérieure à $1,8.10^{-5}$. Toutefois l'influence de la teneur en sel sur les valeurs de

U et de log A ne peut en toute rigueur être déduite de l'analyse de ce tableau, car les grandeurs qui y figurent ont pu être affectées par l'évolution et ceci, de façon différente suivant leur teneur en sel. L'examen du Tableau XII relatif à l'instant $\Delta t = 0$ semble néanmoins confirmer nos conclusions.

On peut remarquer que les variations simultanées de U et de log A, soit en fonction du temps au cours de l'évolution, soit en fonction de la teneur en sel, sont corrélées de telle manière qu'il y ait toujours augmentation de la fréquence du maximum d'absorption (sauf aux environs de $x = 1,8.10^{-6}$ après évolution).

Dans le diagramme ($\log \nu_c$, $1/T$) les points expérimentaux se répartissent sur deux segments de droite auxquels correspondent des énergies d'activation U_1 et U_2 (U_1 pour $T > T_D$, U_2 pour $T < T_D$) telles que :

$U_2 < U_1$ lorsque la teneur en sel x est inférieure à $2,5.10^{-7}$ environ

$U_2 > U_1$ lorsque la teneur en sel x est supérieure à $2,5.10^{-7}$ environ

3..3 . Ces différents résultats conduisent à penser que la teneur en sel de la solution intervient sur le dopage de la glace, et par suite sur l'énergie d'activation, tant qu'elle est faible : lorsque le dopage croît, l'énergie d'activation diminue jusqu'à ce qu'on atteigne la saturation. Il faut remarquer que U et log A sont pratiquement constants à partir de $x = 3,6.10^{-4}$ (on est sans doute à la saturation). Pour les teneurs en sel élevées les légères différences de comportement sont certainement dues aux variations de la polycristallinité et du magma eutectique.

Enfin, lorsqu'on observe des discontinuités de pente des droites de DEBYE, $U_2 > U_1$ pour les fortes teneurs en sel, alors que c'est l'inverse pour les faibles teneurs en sel. Dans ce dernier cas, on a la même inégalité que pour la glace polycristalline pure (A. BARBIER , O. WORZ - R.H. COLE , R. RUEPP - M. KASS) . L'interprétation de cette rupture de pente est délicate ; il semble qu'il y ait deux mécanismes différents d'activation thermique. Un exemple identique de rupture de pente se présente pour l'énergie d'activation du temps de relaxation du glycérol (D.W. DAVIDSON - R.H. COLE , A. JOUANICOU) ce qui a conduit ces auteurs à chercher une loi de variation en fonction de la température de la forme

$$\bar{\tau} = A' \, e^{-U/T - T_\infty}$$

$\bar{\tau}$ représentant le temps de relaxation limite de la distribution de DAVIDSON-COLE et T_∞ ayant une valeur convenablement choisie. Il semble que la valeur de T_∞ soit mal définie. L'utilisation de $1/T - T_\infty$ au lieu de $1/T$ a en effet pour conséquence de dilater énormément l'axe des températures, et par suite de faciliter l'alignement des points expérimentaux. Le fait remarquable de la représentation en $1/T$ consiste dans l'existence de la température de discontinuité T_D (Il faut remarquer que les points expérimentaux sont bien alignés sur chaque segment). Mais la signification physique de T_D n'a pu être approfondie.

- B -

ETUDE THEORIQUE DE L'EVOLUTION DE LA RELAXATION

1 . PRESENTATION DE L'ETUDE :

1 . 1 . A température de conservation donnée on observe au cours du temps, pour les échantillons obtenus avec NH_4Cl, une augmentation de la fréquence relative au maximum d'absorption.

L'évolution nécessite au moins l'intervention de deux fréquences caractéristiques différentes. Une première approche théorique de ce phénomène peut être tentée en admettant qu'il existe dans le cristal de glace deux types de régions, présentant des caractéristiques d'absorption différentes ou plus précisément ayant des fréquences d'absorption maximale ν_a et ν_b, les autres paramètres de la relaxation dipolaire DEBYE (ε_s , ε_d) étant identiques. On peut alors, en première analyse, appliquer la loi de T. HANAI pour déterminer les caractéristiques diélectriques des échantillons et examiner ce qui se passe lorsque la fraction volumique Φ d'un type de région varie. Si les résultats d'une telle analyse théorique sont en accord avec les résultats expérimentaux (en supposant que Φ est fonction du temps par un mécanisme qui restera à préciser) , il faudra admettre que l'hypothèse faite peut rendre compte, du moins en partie, de la réalité.

1 . 2 . Si Φ représente la fraction volumique des domaines de fréquence caractéristique ν_a , lorsque $\Phi < 0{,}50$ on peut considérer que les domaines de fréquence d'absorption $\nu_a = \nu_1$ sont "dispersés" au sein d'un milieu continu constitué par l'ensemble des domaines de fréquence d'absorption $\nu_b = \nu_2$. Quand Φ est supérieur à $0{,}50$ une difficulté se présente : en supposant que les domaines sont distribués de manière isotrope statistiquement, il n'y a plus de raison d'admettre que les régions de fréquence ν_b constituent toujours la phase dispersée . Aussi, dans l'analyse numérique, il faut envisager le cas des dispersions "inversées" :

- La dispersion initiale se compose des domaines de fréquence d'absorption $\nu_a = \nu_1$ dans l'ensemble des domaines de fréquence d'absorption $\nu_b = \nu_2$, la fraction volumique de la phase dispersée étant Φ et celle de la phase continue $(1 - \Phi)$.

- La dispersion inversée se compose des domaines de fréquence d'absorption $\nu_b = \nu_1$ dans l'ensemble des domaines de fréquence caractéristique $\nu_a = \nu_2$, la fraction volumique de la phase dispersée étant ici $\Phi' = 1 - \Phi$ et celle de la phase continue $1 - \Phi' = \Phi$.

Aux fréquences caractéristiques ν_a et ν_b sont associées des énergies d'activation U_a et U_b, telles que $\nu_a = \nu_{a\infty}\, e^{-U_a/kT}$ et $\nu_b = \nu_{b\infty}\, e^{-U_b/kT}$ Si $U_a \neq U_b$ dans le diagramme $(\log \nu_c\ ,\ 1/T)$ on a deux droites qui se coupent en un point R caractérisé par ν_R et T_R .

En procédant à une analyse numérique, on va voir dans quelles conditions on peut définir une énergie d'activation de relaxation pour l'ensemble (a, b). Pour cela, on a simulé à l'ordinateur une variation de température de l'échantillon. Au cours de ces calculs on a fait varier la fraction volumique de 0 à 1 .

Remarquons que pour l'ensemble (a., b) les lois limites aux hautes fréquences et aux basses fréquences sont :
$\varepsilon_d = \varepsilon_{ad} = \varepsilon_{bd} = \varepsilon_{1d} = \varepsilon_{2d}$ et $\varepsilon_s = \varepsilon_{as} = \varepsilon_{bs} = \varepsilon_{1s} = \varepsilon_{2s}$ puisqu'on admet que les paramètres caractéristiques de l'ampleur de l'absorption dipolaire DEBYE sont les mêmes pour les deux types de domaines. Enfin, au point R , on a : $\nu_a = \nu_b = \nu_R$ donc pour l'ensemble on observe une absorption dipolaire DEBYE de fréquence caractéristique ν_R .

2 . RESULTATS DE L'ANALYSE NUMERIQUE :

Considérons différents cas possible :

2 . 1 . Prenons comme valeurs des paramètres de l'absorption :

$$\varepsilon_d = 3,08 \qquad \varepsilon_s = 91,50$$

a) $\nu_1 = 20\,000$ Hz $\nu_2 = 10\,000$ Hz . Pour chaque valeur de Φ le diagramme de COLE-COLE est un arc de cercle plus ou moins décentré. La Figure 36 représente le diagramme $\varepsilon''(\varepsilon')$ relatif à $\Phi = 0,40$ (les valeurs de ε' et de ε'' en fonction de la fréquence ν sont rapportées Tableau XXII). Lorsque Φ passe de 0 à 1 , ν_c varie de 10 000 Hz à 20 000 Hz. Les valeurs de $\log \nu_c$ en fonction de Φ sont indiquées Tableau XXIII .

b) $\nu_1 = 10\,000$ Hz $\nu_2 = 20\,000$ Hz . C'est la dispersion inversée, par rapport au cas a) . Pour $\Phi' = 0,60$ ($1 - \Phi' = 0,40$ est la fraction volumique des domaines absorbants à 20 000 Hz), les valeurs de ε' et ε'' en fonction de la fréquence sont indiquées Tableau XXIV . Aux basses fréquences, elles sont identiques à celles du Tableau XXII . Aux hautes fréquences, il apparaît un écart qui reste toutefois petit. Mais pour l'ensemble du diagramme $\varepsilon''(\varepsilon')$, avec la précision utilisée (qui est meilleure que celle des résultats expérimentaux), on ne voit pas de différence entre les deux diagrammes ($\Phi = 0,40$ et $\Phi' = 0,60$) . En particulier, $\log \nu_c$ ne change pas : les différentes valeurs de $\log \nu_c$ en fonction de Φ' sont indiquées Tableau XXV . Si on les compare à celles obtenues pour la dispersion normale (Tableau XXIII) , on remarque l'analogie des valeurs relatives à Φ et $\Phi' = 1 - \Phi$.

Ceci signifie qu'il importe peu, dans ce cas, de savoir quelle est la phase dispersée (aux très faibles déformations relatives aux hautes fréquences près). Enfin, signalons que de part et d'autre du maximum, le paramétrage des points en fréquence correspond, aux incertitudes près, à une distribution de COLE-COLE .

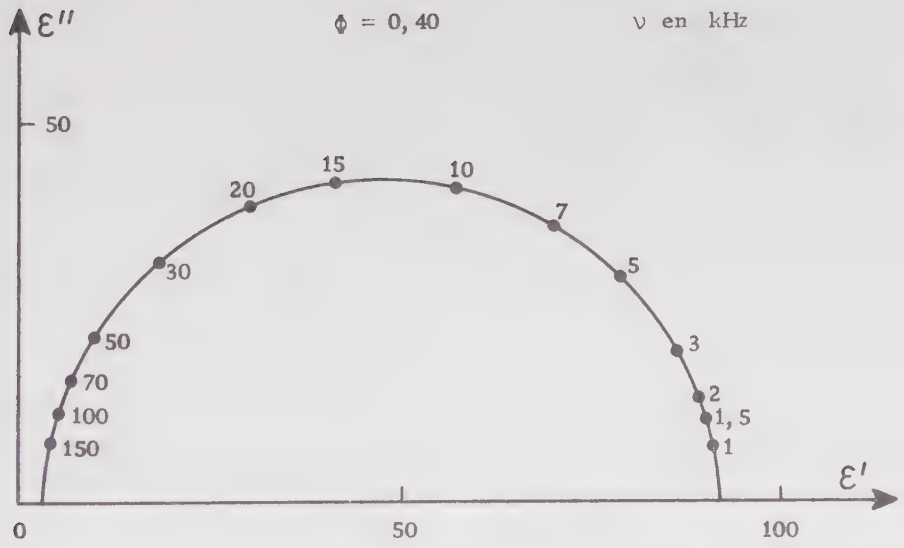


FIGURE 36

TABLEAU XXII

$\Phi = 0,40$

ν (kHz)	ε'	ε''
1	90, 90	7, 02
1, 5	90, 17	10, 43
2	89, 17	13, 73
3	86, 46	19, 87
5	78, 99	29, 85
7	70, 29	36, 53
10	57, 65	41, 53
15	41, 12	42, 24
20	30, 13	39, 27
30	18, 10	31, 92
50	9, 39	21, 74
70	6, 51	16, 16
100	4, 87	11, 58
150	3, 96	7, 84

TABLEAU XXIV

$\Phi' = 0,60$

ν (kHz)	ε'	ε''
1	90, 90	7, 02
1, 5	90, 17	10, 43
2	89, 17	13, 73
3	86, 45	19, 88
5	78, 96	29, 85
7	70, 24	36, 51
10	57, 59	41, 44
15	41, 16	42, 06
20	30, 28	39, 12
30	18, 31	31, 91
50	9, 52	21, 85
70	6, 57	16, 27
100	4, 88	11, 66
150	3, 94	7, 89

TABLEAU XXIII

Φ	0	0, 02	0, 10	0, 20	0, 30	0, 40	0, 50	0, 60	0, 70	0, 80	0, 90	0, 98	1
$\log \nu_c$ (Hz)	4	4, 005	4, 030	4, 060	4, 085	4, 115	4, 145	4, 175	4, 205	4, 240	4, 270	4, 295	4, 300

TABLEAU XXV

Φ'	0	0, 02	0, 10	0, 20	0, 30	0, 40	0, 50	0, 60	0, 70	0, 80	0, 90	0, 98	1
$\log \nu_c$ (Hz)	4, 300	4, 295	4, 270	4, 240	4, 210	4, 175	4, 140	4, 110	4, 085	4, 055	4, 025	4, 005	4

2 . 2 . Pour voir l'allure des déformations, il faut considérer le cas où les fréquences ν_1 et ν_2 sont très différentes. Comme précédemment, nous prenons $\varepsilon_d = 3,08$ $\varepsilon_s = 91,50$.

a) $\nu_1 = 2\,000$ Hz $\nu_2 = 50\,000$ Hz . Pour $\Phi = 0,02$ et $\Phi = 0,98$ les diagrammes $\varepsilon''(\varepsilon')$ sont des arcs de cercle. Mais de $\Phi = 0,10$ jusqu'à $\Phi = 0,90$, on ne peut plus placer les points d'affixe ε^* sur un arc de cercle. Les Figures 37 et 38 représentent les courbes $\varepsilon''(\varepsilon')$ obtenues pour $\Phi = 0,30$ et $\Phi = 0,70$. Pour $\Phi = 0,30$, $0,40$ et $0,50$ on a deux maxima de ε'' ; les fréquences correspondant à ces maxima varient avec Φ et apparemment ne sont pas liées simplement à ν_1 ou à ν_2 . On peut tracer les arcs de cercle osculateurs aux hautes et aux basses fréquences ; mais ils n'ont guère de signification et ne permettent pas de revenir aux fréquences caractéristiques ν_1 et ν_2 .

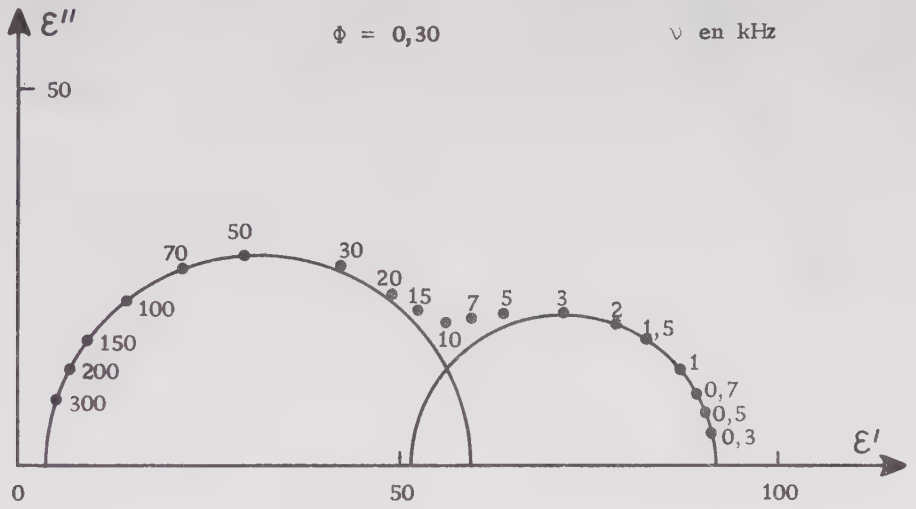


FIGURE 37

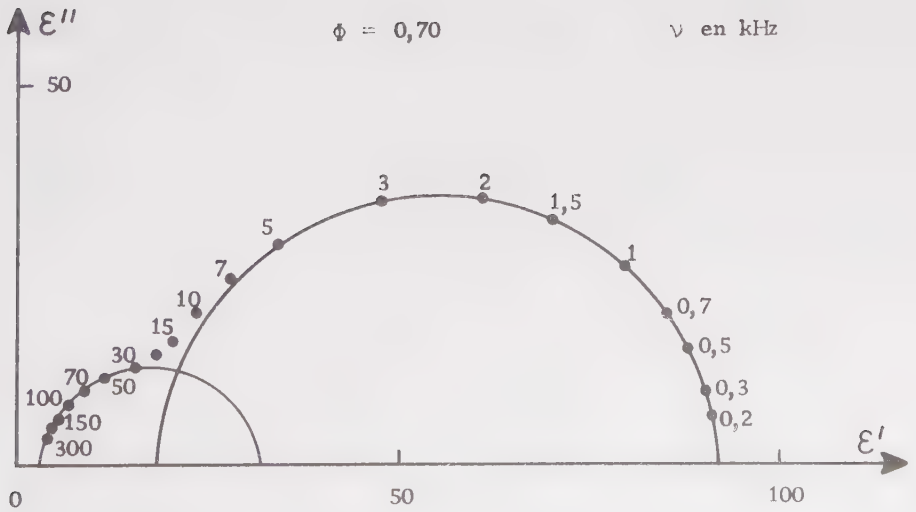


FIGURE 38

b) $\nu_1 = 50\,000$ Hz $\nu_2 = 2\,000$ Hz . C'est le cas inverse du précédent. Les diagrammes $\varepsilon''(\varepsilon')$ ne présentent qu'un maximum pour ε''. La Figure 39 représente le diagramme relatif à $\Phi' = 0,40$. On a tracé en pointillé, le demi-cercle correspondant à l'absorption dipolaire DEBYE de mêmes ε_s et ε_d. Pour $\Phi' = 0,10$, $0,20$, $0,30$, $0,40$, $0,50$, $0,60$, $0,70$ la déformation obtenue est de même type, mais plus ou moins accentuée. Pour $\Phi' = 0,80$ et $0,90$, c'est du côté des basses fréquences que passe la zone rectiligne du diagramme . Les Figures 40, 41 représentent les diagrammes obtenus pour $\Phi' = 0,10$ et $\Phi' = 0,90$.

On notera que certains des diagrammes ainsi tracés rappellent ceux que l'on obtient lorsqu'on utilise une distribution des temps de relaxation de type DAVIDSON-COLE (Figure 39) .

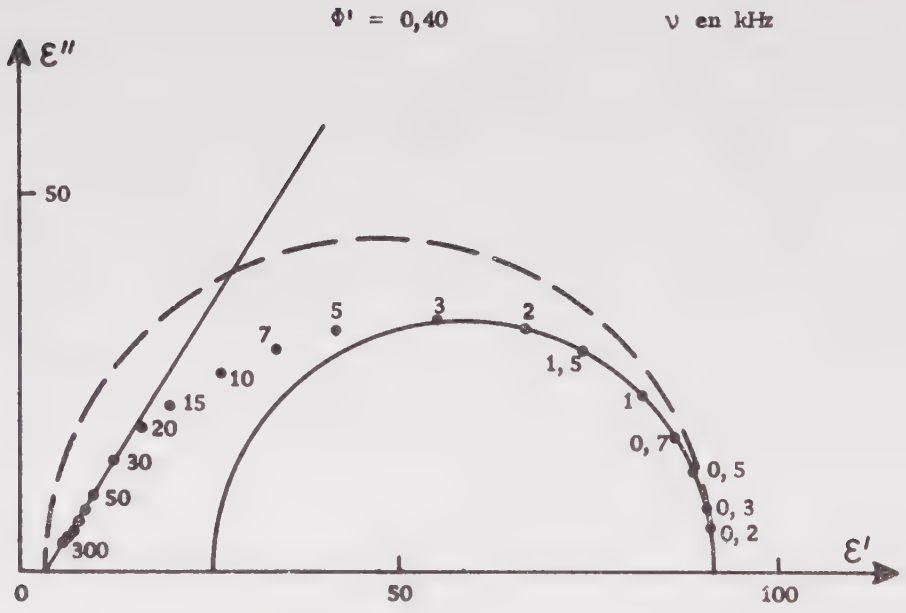


FIGURE 39

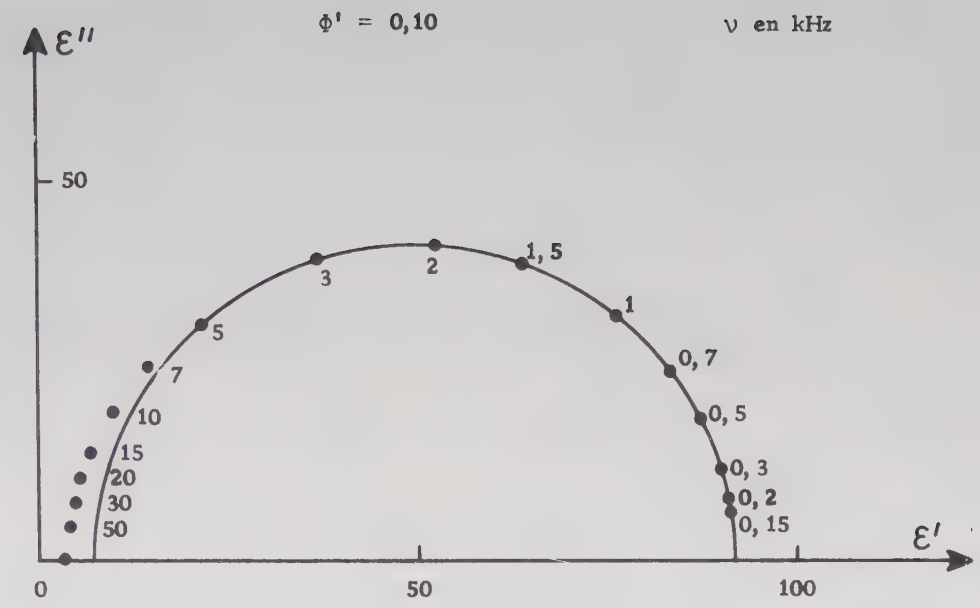


FIGURE 40

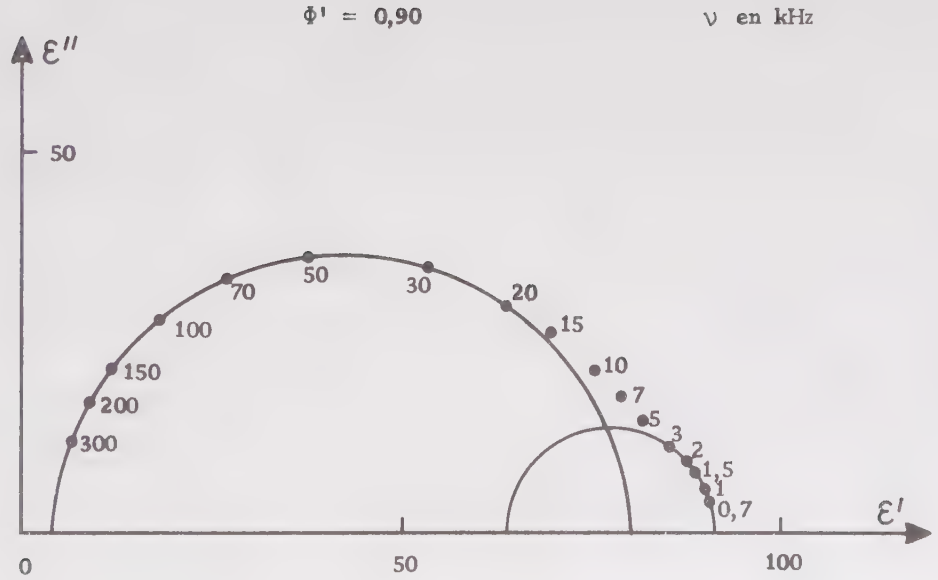


FIGURE 41

2 . 3 . Energies d'activation : On choisit le point R de manière que $T_R = 0°C$ et $\nu_R = 7230\,Hz$. Les valeurs de U_a et U_b sont $U_a = 0,22\,eV$ et $U_b = 0,37\,eV$, ce qui représente une différence relativement importante. On fait varier T de 0°C à - 60°C . Le Tableau XXVI indique les valeurs de $\nu_a = \nu_1$, $\nu_b = \nu_2$ en fonction de T . Cette étude se ramenant à celle de l'influence du rapport ν_2/ν_1 , on a indiqué également les valeurs de ce rapport. On a tenu compte également de la variation de la permittivité statique ε_s avec la température. Les valeurs choisies sont celles déduites des expériences de R. P. AUTY - R. H. COLE entre - 0,1°C et - 65,8°C ; elles sont indiquées dans le Tableau XXVI . Pour ε_d , on a pris $\varepsilon_d = C^{te} = 3,08$, valeur donnée par les mêmes auteurs .

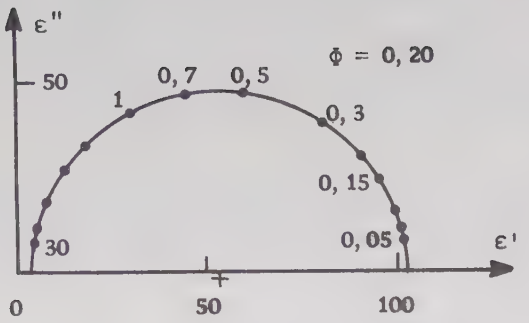
Notons que cette valeur est légèrement inférieure à celle déterminée par S. R. GOUGH , qui a étudié en hyperfréquences, la variation de ε_d avec la température .

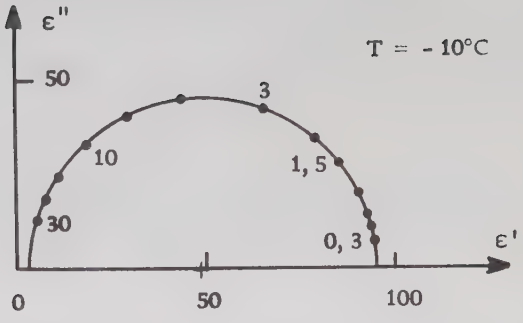
TABLEAU XXVI

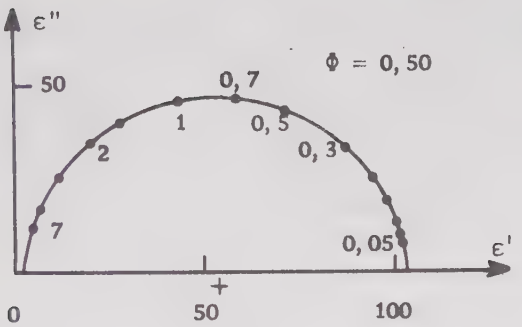
T(°C)	$\nu_{1\,(Hz)}$	$\nu_{2\,(Hz)}$	ν_1/ν_2	ε_s
0	7230	7230	1	91, 5
- 10	5070	3980	1, 27	94, 5
- 20	3457	2091	1, 65	97, 0
- 30	2284	1041	2, 19	100, 0
- 40	1457	489	2, 98	102, 5
- 50	892	214	4, 17	107, 0
- 60	522	87	6, 00	119, 5

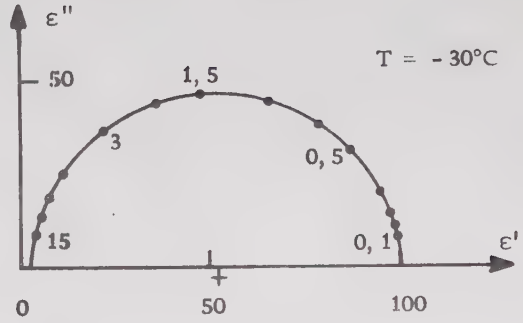
La Figure 42 représente les diagrammes $\varepsilon''(\varepsilon')$ obtenus à $T = -40°C$ pour $\Phi = 0,20$, $0,50$ et $0,80$. Lorsque Φ varie, le point du cercle caractérisé par la fréquence ν se déplace dans le diagramme. Le paramètre de décentrage α est fonction de la fraction volumique et passe par un maximum ($\alpha = 0$ pour $\Phi = 0$ et $\Phi = 1$, $\alpha_{max} = 0,06$ pour $\Phi = 0,60$ à $T = -40°C$) . La valeur du maximum dépend de la température T , c'est-à-dire du rapport ν_2/ν_1 ($\alpha_{max} = 0,02$ pour $\Phi = 0,60$ et $0,50$ à $T = -20°C$) .

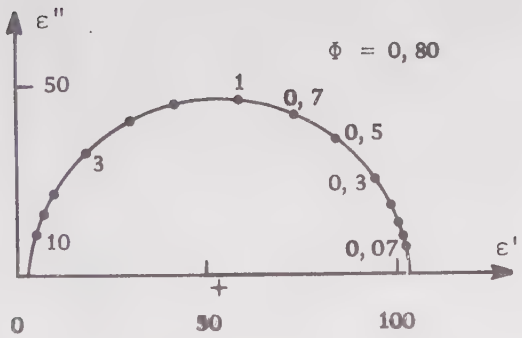
La Figure 43 représente les diagrammes $\varepsilon''(\varepsilon')$ relatifs à $\Phi = 0,40$ pour $T = -10°C$, $-30°C$ et $-50°C$. Le paramètre de décentrage augmente lorsque T décroît, ce qui fait que, malgré la croissance de ε_s , la valeur ε''_{max} au maximum d'absorption augmente peu lorsque T décroît. La Figure 44 représente les courbes $\varepsilon''(\log \nu)$ obtenues pour $\Phi = 0,30$ et la courbe en pointillé est le lieu des maxima. Entre - 50°C et - 60°C on a une augmentation assez rapide de ε''_{max} car ε_s croît très rapidement avec 1/T à partir de - 50°C .

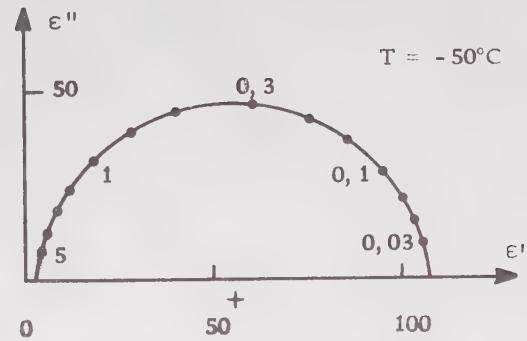












T = - 40°C Φ variable

Φ = 0, 40 T variable

ν en kHz

FIGURE 42

FIGURE 43

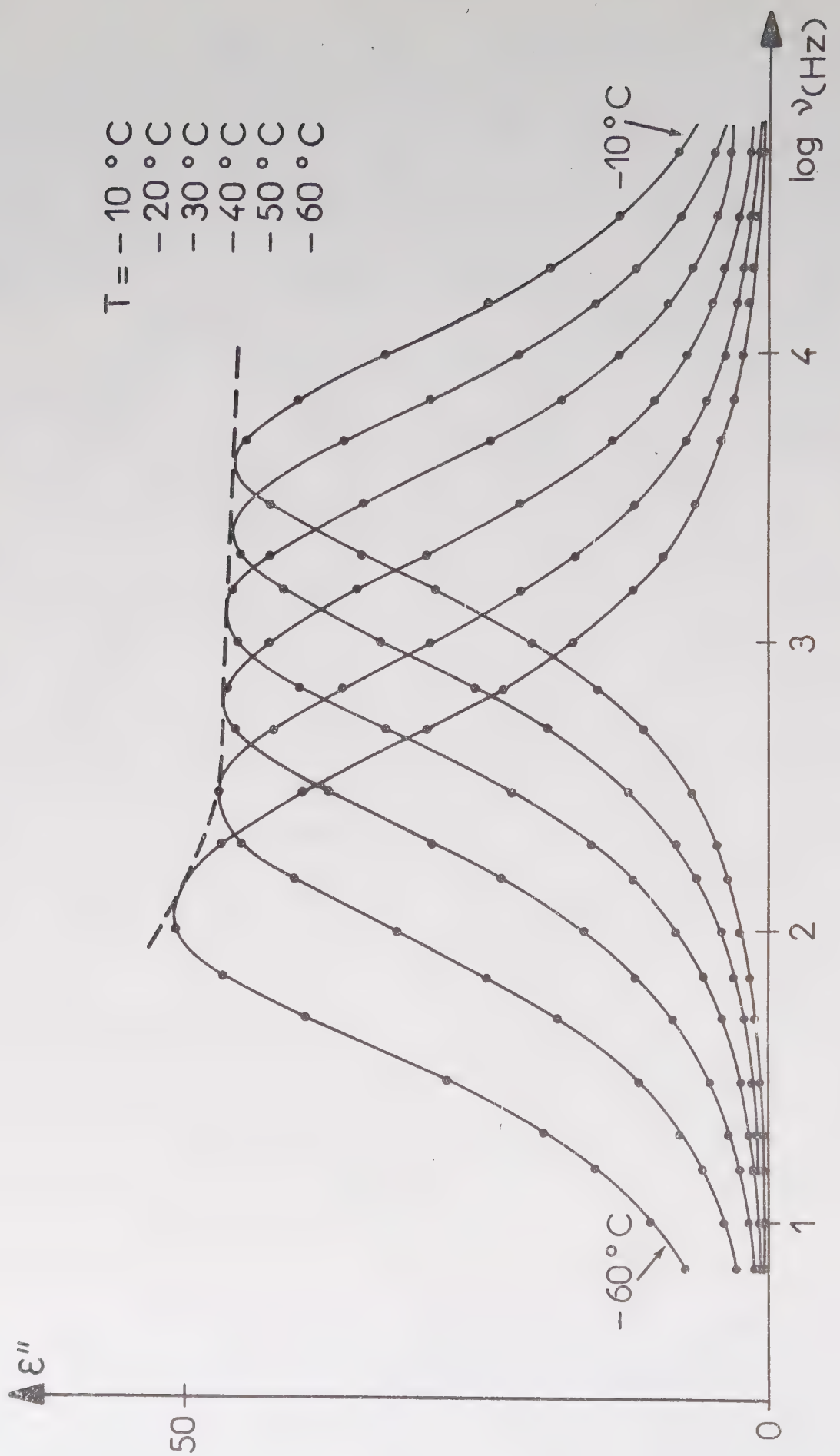


FIGURE 44

A $T = -60°C$, $\nu_1/\nu_2 = 6$, $\log(\nu_1/\nu_2) = 0,778$. Pour des fractions volumiques voisines de 0,50 , on commence à entrer dans la zone de déformation de l'arc de cercle . Les points basses fréquences sont légèrement au-dessous de celui-ci, et on observe une variation de 3 % entre le ε_s vrai (119,5) et la valeur déterminée à partir de l'arc de cercle passant par le plus grand nombre de points (123,5 pour $\Phi = 0,50$) . L'analyse numérique montre que la répartition selon un arc de cercle est conservée pour toute valeur de ν_2/ν_1 dans l'intervalle

$$0,166 = \frac{1}{6} \leqslant \frac{\nu_2}{\nu_1} \leqslant 6$$

(compte tenu des inversions). Au delà, on tombe sur les déformations indiquées précédemment, en particulier sur la répartition de type DAVIDSON-COLE .

A partir des différents diagrammes tracés, on obtient $\log \nu_c$ pour chaque fraction volumique et chaque température. Les valeurs sont indiquées Tableau XXVII . Les courbes $\log \nu_c = f(1/T)$ sont des droites pour toutes les valeurs de Φ . L'ensemble des droites constitue un faisceau qui converge au point R ($T = 0°C$) . On a donc rotation des droites autour du point R dans le sens de U_b ($\Phi = 0$) vers U_a ($\Phi = 1$) lorsque la fraction volumique augmente. Les valeurs de $U(\Phi)$ sont indiquées Tableau XXVIII .

Le cas des émulsions inversées a été ici aussi envisagé. Pour $\Phi' = 0,70$ (correspondant à $\Phi = 0,30$) $U = 0,33$ eV et pour $\Phi' = 0,20$ (correspondant à $\Phi = 0,80$) on a $U = 0,25$ eV . Ces valeurs sont en accord avec celles du Tableau XXVIII .

2 . 4 . L'étude précédente (qui simule un refroidissement) a été faite dans le cas où $U_a \neq U_b$ de manière à introduire le point de rotation. Mais si $U = U_a = U_b$ avec $\nu_{a\infty} \neq \nu_{b\infty}$, on a pour toutes les températures $\frac{\nu_1}{\nu_2} = \frac{\nu_{a\infty}}{\nu_{b\infty}} = C^{te}$, c'est-à-dire que l'on a, quel que soit Φ , la même énergie d'activation U ; c'est le facteur de fréquence A qui varie alors .

TABLEAU XXVII

T(°C) \ Φ	0	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	0,95	1
0	3,860	3,860	3,860	3,860	3,860	3,860	3,860	3,860	3,860	3,860	3,860	3,860	3,860
- 10	3,600	3,605	3,615	3,620	3,630	3,640	3,650	3,670	3,675	3,690	3,695	3,700	3,705
- 20	3,320	3,330	3,345	3,360	3,380	3,405	3,425	3,450	3,470	3,495	3,520	3,530	3,540
- 30	3,015	3,030	3,050	3,080	3,110	3,140	3,175	3,210	3,245	3,290	3,320	3,340	3,360
- 40	2,690	2,705	2,730	2,770	2,810	2,855	2,900	2,960	3,005	3,060	3,115	3,140	3,165
- 50	2,330	2,345	2,380	2,420	2,470	2,525	2,595	2,660	2,745	2,820	2,890	2,920	2,950
- 60	1,940	1,970	1,990	2,040	2,090	2,155	2,245	2,345	2,480	2,580	2,650	2,680	2,720

($\log \nu_c$ est calculé avec ν_c exprimé en Hz)

TABLEAU XXVIII

Φ	0	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	0,95	1
$U_{(eV)}$	0,370	0,365	0,355	0,345	0,335	0,320	0,300	0,285	0,270	0,250	0,235	0,225	0,220

3 . ANALYSE CRITIQUE :

3 . 1 . Lorsque ν_2/ν_1 est compris entre 0,166 et 6 les diagrammes $\varepsilon''(\varepsilon')$ sont des arcs de cercle centrés sous l'axe des ε' quelle que soit la valeur de Φ . Lorsqu'on simule une diminution de température, le paramètre de décentrage α augmente, ce qui est en accord avec l'expérience (Figure 20) . Il y a aussi un bon accord entre les réseaux des courbes $\varepsilon''(\log \nu)$ obtenus par le calcul (en tenant compte de l'augmentation de ε_s avec l'inverse de la température) et expérimentalement (Figure 21) .

3 . 2 . L'évolution au cours du temps de la fréquence relative au maximum d'absorption - de même que celle de l'énergie d'activation de relaxation - se comprend si l'on admet que la fraction volumique Φ d'un type de domaine passe de la valeur $\Phi_{initial}$ à la valeur Φ_{final} .

En effet, si Φ est fonction du temps (à température fixe) l'analyse numérique permet de prévoir une variation de la fréquence d'absorption ν_c (Tableau XXVII), ce que l'on observe expérimentalement pour la glace pure (A. BARBIER et G. EVRARD) et pour la glace dopée (C. BONED et R. CAZABAN-MARQUE). En ce qui concerne l'énergie d'activation de relaxation, l'analyse numérique montre qu'au cours du temps il peut y avoir rotation autour d'un point fixe des droites $\log \nu_c = f\ (1/T)$. Expérimentalement cela a été observé par A. BARBIER pour des échantillons de glace pure de quelques cm^3 de volume , et par G. EVRARD pour des cristaux de glace pure de quelques μ^3 de volume dispersés au sein d'un support inerte. Dans les deux cas, le point de rotation correspond à $T_R = 0°C \pm 2°C$. Pour les échantillons de quelques cm^3 de volume, la fréquence associée ν_R est telle que $\log \nu_R = 3,9 \pm 0,1$ (ν_R en Hz) , alors que pour les dispersions la valeur de ν_R dépend de leur constitution .

3 . 3 . L'évolution nécessite au moins deux fréquences d'absorption différentes . L'analyse numérique effectuée à partir de cette hypothèse semble en accord avec les observations expérimentales. On est donc conduit à admettre l'existence d'une microstructure de la glace. Il reste toutefois à préciser en quoi consiste la distinction entre régions de fréquences caractéristiques différentes ; de plus, il faut définir quel est le mécanisme qui entraîne l'évolution observée .

a) Signalons d'abord que des travaux sur des "monocristaux" mettent en évidence l'existence de dislocations . Celles-ci ont été étudiées par A. HIGASHI - M. OGURO - B. FUKUDA , S. J. JONES - N. K. GILRA .

M. OGURO - A. HIGASHI . D'autre part des microstructures ont été observées par F.K. TRUBY , E. J. WORKMAN - W. DROST-HANSEN , L. GENTILLE - W. DROST-HANSEN . L. LLIBOUTRY signale que A. KAHANE a proposé la division des cristaux de glace en domaines : au-dessus de - 100°C la glace serait localement ferroélectrique, chaque cristal se subdivisant en un grand nombre de petits domaines ; par suite de l'agitation thermique ces domaines se modifieraient continuellement ; H. P. GLOCKMANN (en accord avec A. KAHANE) pense que la glace est localement ordonnée aux températures élevées. Enfin L. LLIBOUTRY indique que chaque "monocristal" est en fait une mosaïque de monocristaux parfaits (E. J. WORKMAN - W. DROST-HANSEN observent des mosaïques de 5 μ sur 3 μ) .

b) En ce qui concerne l'évolution, nous allons aborder dans le paragraphe suivant une théorie cinétique permettant de rendre compte, au moins qualitativement, des phénomènes observés .

- C -

ETUDE DE LA CINETIQUE D'EVOLUTION

1 . Considérons un solide présentant une structure en "domaines". Supposons qu'il puisse exister dans deux états différents 1 et 2 , ce dernier étant plus stable que l'état 1 . Soit X une propriété physique présentant, dans les deux états considérés, les valeurs X_1 et X_2 .

Le système qui se trouve initialement dans l'état 1 , va évoluer spontanément en fonction du temps. Si $\Phi(t)$ est la fraction volumique des domaines dans l'état 2 à l'instant t , on a pour l'échantillon pris dans son ensemble :

$$X = L(X_1 , X_2 , \Phi)$$

X est une fonction de t par l'intermédiaire de Φ . L représente une loi de mélange adaptée à la propriété X . On suppose que lorsqu'un ensemble suffisamment important de molécules passe, du fait d'une fluctuation d'énergie, de l'état 1 à l'état 2 , le basculement de tout le domaine se produit par effet coopératif .

Soit $dN^{(i)}$ le nombre total de domaines de volume $v_{(i)}$ et $dn_2^{(i)}$ le nombre de ces domaines ayant basculé à l'instant t . On peut poser que le nombre $\delta\left[dn_2^{(i)}\right]$ de domaines de volume $v_{(i)}$ basculant entre les instants t et $t + \delta t$ de l'état 1 à l'état 2 est proportionnel :

- au nombre $dn_1^{(i)} = dN^{(i)} - dn_2^{(i)}$ de domaines de volume $v_{(i)}$ n'ayant pas basculé à l'instant t .

- à l'intervalle de temps δt .

On posera donc : $$\delta\left[dn_2^{(i)}\right] = dn_1^{(i)}\ \delta t\ B^{(i)}$$

où $B^{(i)}$ est un paramètre caractéristique des domaines et du mécanisme considéré, ayant les dimensions de l'inverse d'un temps. Il est logique d'admettre que $B^{(i)}$ est proportionnel à la probabilité d'une fluctuation d'énergie ΔE (elle-même proportionnelle à $e^{-\Delta E/kT}$) et au nombre de molécules du domaine soit à $v_{(i)}/v_0$ où

v_o est le volume molaire par exemple. On écrira donc :

$$B^{(i)} = \frac{v_{(i)}}{v_o} \cdot \frac{1}{\tau'}$$

où τ' représente la "constante de temps du phénomène" (proportionnelle à $e^{\Delta E/kT}$).

Donc :

$$\delta\left[dn_2^{(i)}\right] = dn_1^{(i)}\ \delta t\ \frac{v_{(i)}}{v_o}\ \frac{1}{\tau'}$$

En intégrant il vient :

$$dn_2^{(i)} = dN^{(i)}\left[1 - \exp\left(\frac{-v_{(i)}\ t}{v_o\ \tau'}\right)\right]$$

Le volume total relatif à l'ensemble de l'échantillon qui a basculé à l'instant t est :

$$V'_T = \sum_i v_{(i)}\ dn_2^{(i)}$$

En remarquant que le volume de l'échantillon est $V_T = \Sigma_i\ v_{(i)}\ dN^{(i)}$ il vient :

$$\Phi(t) = \frac{V'_T}{V_T} = 1 - \frac{\sum_i v_{(i)}\ dN^{(i)}\ \exp\left(\frac{-v_{(i)}\ t}{v_o\ \tau'}\right)}{\sum_i v_{(i)}\ dN^{(i)}}$$

2 . Les valeurs $v_{(i)}$ et $dN^{(i)}$ dépendent certainement des conditions de formation de l'échantillon. On a calculé $\Phi(t)$ dans deux cas :

2 . 1. $v_{(i)} = v_c = C^{te}$ $\qquad \Phi(t) = 1 - \exp\left(\frac{-v_c\ t}{v_o\ \tau'}\right)$

2 . 2. En admettant que l'on puisse caractériser la répartition des domaines à partir de celle des rayons des sphères qui les inscrivent, on pose :

$$g(r) = \left(\frac{1}{N_t}\right)\left(\frac{dN}{dr}\right)$$

où dN représente le nombre de domaines inscrits dans les sphères dont les rayons sont compris entre r et $r + dr$, et N_t le nombre total de domaines. Pour calculer $\phi(t)$ il faut expliciter $g(r)$. Prenons à titre d'exemple, la répartition suivante :

$$g(r) = \frac{2r^2}{r_p^3} \exp\left[\frac{-2}{3}\left(\frac{r}{r_p}\right)^3\right]$$

où r_p est le rayon le plus probable.

Il vient alors :

$$\phi(t) = 1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{2\pi r_p^3 t}{v_o \tau'}\right)^2}$$

3. La vitesse de basculement à l'instant initial est donnée par $\left(\frac{d\phi}{dt}\right)_{t=0}$ et on a :

$$\left(\frac{d\phi}{dt}\right)_{t=0} = \frac{1}{v_o \tau'} \frac{\sum_i v_{(i)}^2 \, dN^{(i)}}{\sum_i v_{(i)} \, dN^{(i)}}$$

On obtient $\frac{v_c}{v_o \tau'}$ et $\frac{4\pi r_p^3}{v_o \tau'}$ pour les 2 cas où on a explicité la distribution.

Lorsque $T \nearrow$, $\tau' \searrow$ et la vitesse initiale est d'autant plus grande que la température est plus élevée.

4 . La relation (2) s'écrit $\Phi = F(t/\tau')$. Or $X = L(X_1 , X_2 , \Phi)$. Donc $X = H(t/\tau')$. Si X_1 et X_2 sont indépendants de T , en traçant les courbes $X(t)$ correspondant à deux températures différentes, on obtient des courbes affines puisqu'on peut introduire la coordonnée temporelle réduite $\bar{t} = t/\tau'$ (indépendante de la propriété X considérée) . Dans une représentation (X , Log t) pour deux températures différentes, on a deux courbes identiques superposables par une translation parallèle à l'axe des temps :

$$\delta\left[\text{Log}\,\tau'\right] = \frac{\Delta E}{k}\ \delta\left[\frac{1}{T}\right]$$

Cette propriété d'affinité est indépendante de la loi de mélange utilisée . $L(X_1 , X_2 , \Phi)$ impose seulement l'allure de la courbe et selon la propriété considérée la loi peut changer. Il suffit seulement que $X(\Phi)$ soit continue entre $\Phi = 0$ et $\Phi = 1$ et il n'est pas nécessaire que $X(\Phi)$ soit monotone, c'est-à-dire qu'on peut observer un ou plusieurs extrema entre les valeurs X_1 et X_2 .

5 . Supposons que les domaines existent dans une suite d'états pour lesquels la propriété X présente les valeurs $X_1 \ldots X_s$. En faisant intervenir les coefficients $B_{pq}^{(i)}$ caractéristiques des domaines de type (i) (c'est-à-dire de volume $v_{(i)}$) et du mécanisme de passage de l'état p à l'état q , on obtient le système d'équations différentielles suivant :

$$\frac{\delta\left[dn_\ell^{(i)}\right]}{\delta t} = \left[\sum_{r=1}^{s} - (B_{\ell r}^{(i)})\ dn_\ell^{(i)}\right] + \left[\sum_{p=1}^{s} (B_{p\ell}^{(i)})\ dn_p^{(i)}\right]$$

où $dn_\ell^{(i)}$ est le nombre de domaines de type (i) qui à l'instant t sont dans l'état ℓ .

$B_{pq}^{(i)}$ proportionnel au nombre de molécules du domaine de type (i) s'écrit :

$$B_{pq}^{(i)} = \frac{v_{(i)}}{v_o} \cdot \frac{1}{\tau'_{pq}}$$

où τ'_{pq} est une constante de temps caractéristique du mécanisme de passage de l'état p à l'état q . Celui-ci sera plus stable que l'état p si $\tau'_{pq} < \tau'_{qp}$. Remarquons que $B_{pp}^{(i)} = 0$ et que $B_{pq}^{(i)} \geqslant 0$.

On a un système d'équations différentielles linéaires à coefficients

constants, du type $\frac{d[Y]}{dt} = [A][Y]$, où $[A]$ est une matrice de coefficients a_{ij}.

Si $dN^{(i)}$ est le nombre total de domaines de type (i) la fraction volumique des domaines de toutes dimensions dans l'état p est :

$$\Phi_p(t) = \frac{\sum_i v_{(i)}\, dn_p^{(i)}}{\sum_i v_{(i)}\, dN^{(i)}}$$

Pour l'ensemble de l'échantillon, la propriété X a la valeur $X = L(X_1 \ldots X_s , \Phi_1 \ldots \Phi_s)$ et est fonction de t par l'intermédiaire des Φ_j (il faut remarquer que cette propriété est de toute façon indépendante du mécanisme d'évolution).

Le fait de considérer les coefficients $B_{pq}^{(i)}$ signifie qu'un domaine donné passe au cours du temps plusieurs fois par tous les états possibles : on a en quelque sorte des domaines fluctuants. Mais le système pris dans son ensemble tend vers un état stable. Selon les valeurs des coefficients $B_{pq}^{(i)}$ ou encore des quantités τ'_{pq}, pour une même loi de mélange L, la courbe X(t) peut avoir diverses formes. Le système peut par exemple passer par des paliers au cours du temps.

La Figure 45 représente les courbes correspondant aux conditions suivantes :

$$\tau'_{pq} = 0 \text{ si } q \neq p+1$$

$$X = \sum_j X_j \Phi_j$$

$$v_i = v_o$$

On a tracé les courbes pour j variant de 1 à 4, pour différentes valeurs des rapports $\tau'_{j+1,\, j+2} / \tau'_{j,\, j+1}$. On voit qu'il est possible d'obtenir des courbes avec ou sans palier, et plus ou moins déformées.

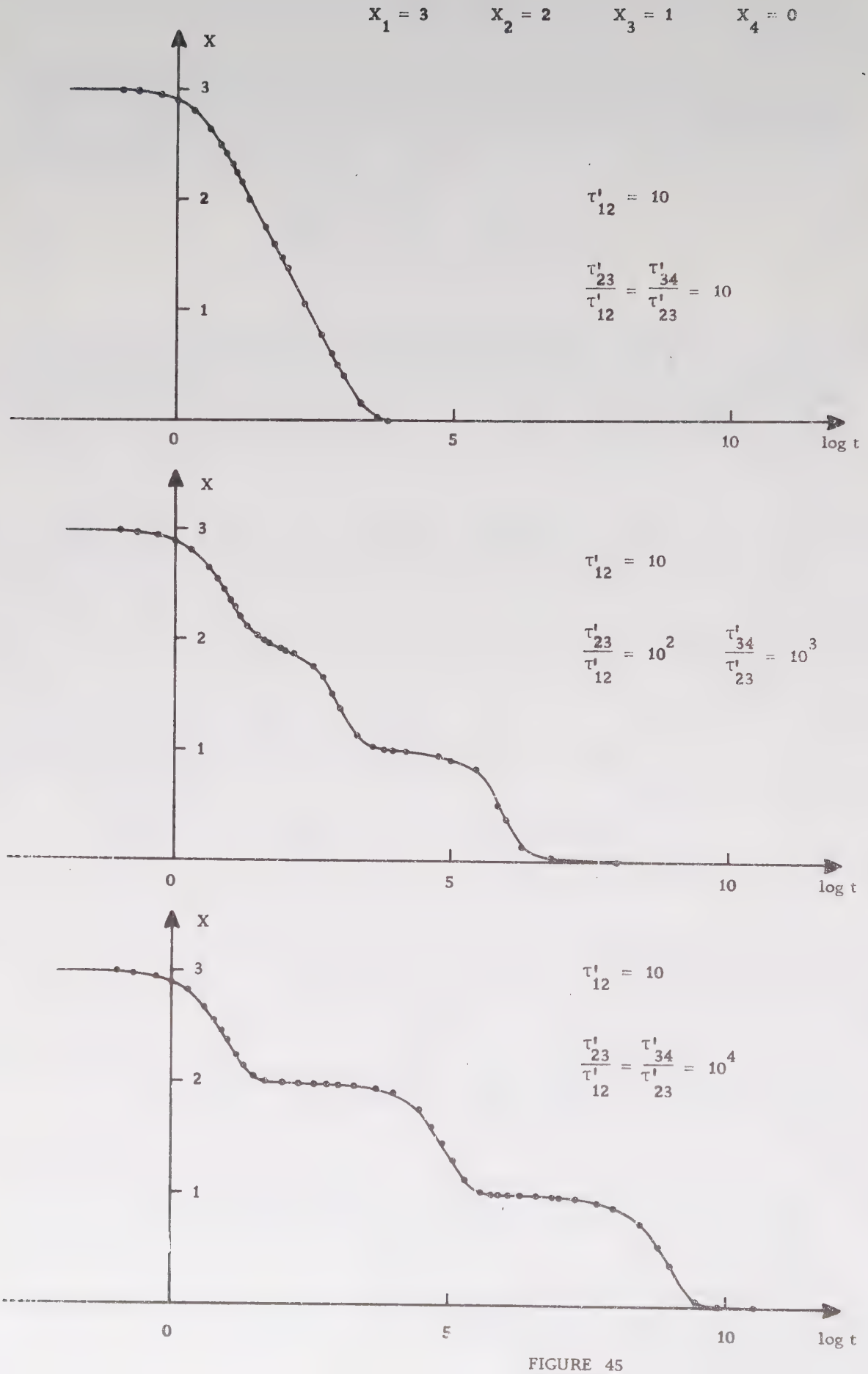

$X_1 = 3$ $X_2 = 2$ $X_3 = 1$ $X_4 = 0$
X
3
2
1
0
5
10
log t
$\tau'_{12} = 10$
$\frac{\tau'_{23}}{\tau'_{12}} = \frac{\tau'_{34}}{\tau'_{23}} = 10$
X
3
2
1
0
5
10
log t
$\tau'_{12} = 10$
$\frac{\tau'_{23}}{\tau'_{12}} = 10^2$ $\frac{\tau'_{34}}{\tau'_{23}} = 10^3$
X
3
2
1
0
5
10
log t
$\tau'_{12} = 10$
$\frac{\tau'_{23}}{\tau'_{12}} = \frac{\tau'_{34}}{\tau'_{23}} = 10^4$

FIGURE 45

6 . La cinétique que nous avons développée à partir de l'hypothèse d'une structure en domaines permet de rendre compte de certains des résultats expérimentaux observés par G. EVRARD (1971) , A. BARBIER (1971) et nous-mêmes. En particulier on trouve que les courbes doivent être affines par rapport à la température. G. EVRARD, travaillant entre 0°C et -40°C trouve que le facteur de translation est sensiblement proportionnel à $T_2 - T_1$. Mais si on calcule $1/T_2 - 1/T_1$ avec T_1 et T_2 compris entre 0°C et -40°C on obtient des valeurs sensiblement proportionnelles à $T_2 - T_1$. A partir des données fournies par G. EVRARD nous trouvons que l'énergie ΔE introduite dans le processus d'évolution est de l'ordre de 3,1 eV .

Il semble par ailleurs que la théorie cinétique développée permette d'expliquer l'allure des courbes observées dans d'autres processus, tel que la graphitation du carbone étudiée par A. PACAULT - A. MARCHAND - H. GASPAROUX - S. FLANDROIS - J. C. ROUILLON en suivant le comportement de 11 propriétés différentes. En particulier ces auteurs trouvent que la variable temporelle réduite est indépendante de la propriété étudiée et que le facteur de translation est proportionnel à $1/T_2 - 1/T_1$. Il en est de même pour la graphitation des cokes de pétrole.

C O N C L U S I O N S

C O N C L U S I O N S

L'étude par spectroscopie hertzienne des échantillons de glace pure ou dopée, montre que ces échantillons sont le siège de phénomènes évolutifs.

Nous avons montré notamment que, comme pour la glace pure, la relaxation dipolaire des échantillons salins évolue irréversiblement dans le sens d'une augmentation de la fréquence ν_c relative au maximum d'absorption. Nous avons examiné l'influence sur cette évolution de divers paramètres tels que la température, l'épaisseur des échantillons, leur teneur en sel.

Nous avons montré par ailleurs que le couplage entre les phénomènes d'absorption dipolaire et de conduction dépend à la fois du temps et de la nature du sel utilisé. Il en est de même pour les variations des permittivités limites (basses fréquences et hautes fréquences) qui entraînent un rétrécissement des diagrammes $\varepsilon''(\varepsilon')$ au cours du temps.

L'ensemble de nos résultats expérimentaux nous a conduit à définir un modèle à plusieurs constituants, pour les échantillons polycristallins. L'analyse numérique de ce modèle a été effectuée par ordinateur. Les résultats obtenus, bien que surtout valables d'un point de vue qualitatif, permettent d'expliquer la plupart des observations expérimentales. D'autre part, cette analyse numérique complète celle qui a été entreprise au laboratoire et relative aux propriétés diélectriques des dispersions.

L'hypothèse de l'existence de "domaines" dans les cristaux de glace permet d'interpréter l'évolution des propriétés diélectriques des échantillons étudiés, et de réaliser une première approche théorique de la cinétique du phénomène.

Le modèle que nous proposons semble justifié par le petit nombre d'hypothèses formulées, leur cohérence et leur simplicité. Il permet d'interpréter notamment, de façon satisfaisante l'allure du réseau des courbes isofréquences relatives au binaire $(NH_4)_2 SO_4$, H_2O.

Toutefois, tant que l'on ne possèdera pas des informations plus complètes sur la structure réelle des échantillons de glace, le modèle proposé ne devra être retenu qu'avec prudence, malgré la cohérence des conclusions qu'il a permis d'obtenir.

Indiquons pour finir que nous avons entrepris, ainsi que d'autres chercheurs du laboratoire, l'étude des propriétés diélectriques de la glace en fonction de la température, entre autres au voisinage de la fusion. Les résultats déjà obtenus semblent confirmer certaines de nos hypothèses.

B I B L I O G R A P H I E

B I B L I O G R A P H I E

1 AUTY R.P.
COLE R.H.
Dielectric properties of ice and solid - D_2O .
Journal of Chem. Phys., 20 , 8 , (1952) , p. 1309

2 BARBIER A.
Contribution à l'étude de l'évolution dans le temps, des propriétés diélectriques de la glace obtenue par voie irréversible .
Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, PAU, (1971)

3 BELL J.D.
MYATT R.W.
RICHARDS R.E.
Proton Magnetic Resonance evidence of a liquid phase in polycristalline ice .
Nature Physical Science, 230 , (1971) , p. 91

4 BLICKS H.
EGGER H.
RIEHL H.
Zur Verteilung Von Fremdsubstanzen in Eis-Einkristallen .
Phys. kondens. Materie, 2 , (1964) , p. 419

5 BONED C.
Propriétés diélectriques de la glace en fonction de la température entre - 150 °C et 0 °C .
C.I.P.E.M. (1968) p. 84 , B.S. C.N.R.S. n° 30.160.1639

6 BONED C.
Etude des propriétés diélectriques d'échantillons obtenus par solidification de solutions aqueuses de sulfate d'ammonium .
C.R. Acad. Sci. PARIS , 275, Série B, (1972) , p. 801

7 BONED C.
Interprétation des propriétés diélectriques d'échantillons obtenus par solidification de solutions aqueuses de sulfate d'ammonium .
C.R. Acad. Sci. PARIS , 276, Série B, (1973) , p. 539

8 BONED C.
BARBIER A.
A Study of Change with Time of the Dielectric Properties of Polycristalline Ice.
International Symposium on the Physics and Chemistry of Ice.
(OTTAWA) (1972)

9 CAMP P.R.
KISZENICK W.
ARNOLD D.
Electrical conduction in Ice .
Physics of Ice , Plenum Press , NEW-YORK , (1969) , p. 450

10 CARTE A.E.
Air Bubbles in Ice .
Proc. Phys. Soc. (South Africa), 77 , 3 , (1961) , p. 757

11 CAZABAN-MARQUE R. Contribution à l'étude de l'évolution des propriétés diélectriques d'échantillons obtenus par solidification de solutions aqueuses de chlorure d'ammonium. Thèse de 3° Cycle, PAU, (1972)

12 CLAUSSE D. Contribution à l'étude de la surfusion et de la sursaturation des solutions aqueuses de chlorure d'ammonium. Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, PAU, (1972)

13 CLAUSSE M. Contribution à l'étude des propriétés diélectriques des émulsions. Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, PAU, (1971)

14 COLE K.S. COLE R.H. Dispersion and absorption in dielectrics. Journal of Chem. Phys., 9, 4, (1949), p.341

15 COLE R.H. DAVIDSON D.W. High Frequency Dispersion in n-Propanol. Journal of Chem. Phys., 20, 9, (1952), p.1389

16 DAVIDSON D.W. COLE R.H. Dielectric relaxation in glycerol Propylene glycol and n-Propanol. Journal of Chem. Phys., 19, 12, (1951), p.1484

17 DE LA RUE R.F. TOBIAS C.W. The conductivity of dispersions. Journal Electrochem. Soc., 106, (1959), p.827

18 DROST-HANSEN W. The Water-Ice Interface as Seen from the Liquid Side. Journal of Colloïd Science, 25, (1967), p.131

19 DUPUY D. Etude de la glace tempérée de glacier à l'aide de mesures thermiques et diélectriques. Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, GRENOBLE, (1970)

20 EVRARD G. Contribution à l'étude des propriétés diélectriques de la glace obtenue par voie irréversible. Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, PAU, (1971)

21 FLETCHER N.H. Surface structure of Water and Ice. Phil. Mag., 18, (1968), p.1287

22 GENTILLE A.L. DROST-HANSEN W. On the Origin of the Microstucture in Ice. Die Naturwissenschaften Dtsch, 43, 12, (1956), p.274

23 GLOCKMANN H.P. Conduction Anomalies and Polarization in Ice at Low Temperatures. Physics of Ice, Plenum Press, NEW-YORK, (1969), p.502

24 GOUGH S.R. A low Temperature dielectric cell and the permittivity of hexagonal Ice to 2K. Canadian Journal of Chemistry, 50, 8, (1972), p.3046

25 GUILLIEN R. — Variation de la polarisation diélectrique avec la densité . Ann. de Phys., 11° Série , 16 , (1941) , p.205

26 HANAÏ T. — Theory of the dielectric dispersion due to the interfacial polarisation and its application to emulsions . Kolloïd. Zeits. , 171 , (1960) , p.23

27 HIGASHI A. OGURO M. FUKUDA A. — Growth of Ice Single Crystals from the Melt, with special reference to dislocation Structure . Journal of Crystal Growth , 3 , (1968) , p.728

28 JACCARD C. — Solute Segregation at the Curved Surface of a Growing Crystal (Steady State). Phys. kondens. Materie, 4 , (1966) , p.349

29 JACCARD C. LEVI L. — Segregation d'impuretés dans la glace . Z. Angew. Math. Phys. Schweiz , 12 , 1 , (1961) , p.70

30 JELLINEK H.H.G. — Liquid - Like (transition) Layer on Ice . Journal of Colloïd and Interface Science , 25 , (1967) , p.192

31 JOHNSON J.F. COLE R.H. — Dielectric Polarization of Liquid and Solid Formic Acid . Journal of Amer. Chem. Soc. , 73 , (1951) , p.4536

32 JONES S.J. GILRA N.K. — Dislocations in Ice Observed by X - Ray Topography . International Symposium on the Physics and Chemistry of Ice . (OTTAWA) (1972)

33 JOUANICOU A. — Contribution à l'étude des propriétés diélectriques du binaire eau - glycérol . Thèse de 3° Cycle , PAU , (1970)

34 KAHANE A. — Recherches sur les propriétés optiques et la structure de la glace . Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques , PARIS , (1962)

35 LACHAISE J. — Contribution à l'étude par spectroscopie hertzienne de la congélation monotherme de l'eau dispersée au sein d'émulsions . Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques , PAU , (1973)

36 LAFARGUE C. — Limites de stabilité de l'eau surfondue étudiées en vue d'application à la physique des nuages . Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques , PARIS , (1952)

37 LAFARGUE C. BABIN L. — Propriétés diélectriques des émulsions à phase dispersée aqueuse . Proceedings of XII Colloque Ampere , BORDEAUX , (1963)

38 LAFARGUE C. BONED C. — Modèle pour l'étude des propriétés diélectriques des échantillons obtenus par solidification de solutions aqueuses de sulfate d'ammonium . C.R. Acad. Sci. PARIS , 276, Série B, (1973) , p.315

39 LE PETIT J.P. — Contribution à l'étude des propriétés diélectriques de la glace en hyperfréquences. Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, PAU, (1971)

40 LEVI L. LUBART L. — Conductivité électrique de la glace dopée de NH_4OH. Journal de Chimie Physique, 58, 9, (1961), p. 863

41 LLIBOUTRY L. — Traité de Glaciologie. MASSON (1965)

42 MAENO N. — Dielectric Properties of KCl Ice. Journal Applied Physics, 43, 2, (1972), p. 312

43 MATSUMURA S. NAIKI T. FUJITA K. — The dielectric constant of emulsions. Oyô Butsuri, 25, (1956), p. 396

44 MURPHY E.J. — The concentration of Molecules on Internal Surfaces in Ice. Journal Chem. Phys., 19, 12, (1951), p. 1516

45 OGURO M. HIGASHI A. — Stacking Fault Images in NH_3 - Doped Ice Crystals Revealed by X - Ray Diffraction Topography. International Symposium on the Physics and Chemistry of Ice. (OTTAWA) (1972)

46 OKER-BLOM M. — Thierische Säfte und Gewebe in physikalsich - chemischer Beziechung. Archiv. Für Die Gesammte Physiologie, 79, (1900), p. 510

47 PACAULT A. MARCHAND A. GASPAROUX H. FLANDROIS S. ROUILLON J.C. — Etude cinétique de la graphitation. Journal Chim. Phys. Chim. Biol., (1969), p. 104

48 PEYRELASSE J. — Communication privée.

49 Lord RAYLEIGH — On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium. Phil. Mag., 34, (1892), p. 481

50 RUEPP R. KASS M. — Dielectric relaxation, bulk and surface conductivity of ice single crystals. Physics of Ice, Plenum Press, NEW-YORK, (1969), p. 555

51 SAINT-GUIRONS H. — Contribution à l'étude des propriétés diélectriques de la glace dotée d'ions alcalins. D.E.S. Sciences Physiques, BORDEAUX-PAU, (1968)

52 SINNOT M.J. — Etude théorique et pratique de l'état solide. EYROLLES (1961)

53 TIMMERMANS J. — The Physico-Chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions. Interscience Publishers, NEW-YORK, (1960)

54 TRUBY F.K. — Hexagonal Microstructure of Ice Crystal grown from the melt. Journal Applied Physics, 26, 12, (1955), p. 1416

55 WEYL W.A. — Surface Structure of Water and some of its physical and chemical Manifestations. Journal of Colloïd and Interface Science, 6, (1951), p. 389

56 WHALLEY E., JONES S.J., GOLD L.W. — Physics and Chemistry of Ice. Papers presented at the International Symposium on the Physics and Chemistry of Ice (OTTAWA) (1972)

57 WORKMAN E.J., DROST-HANSEN W. — On the Microstructure and Formation of Ice from liquid Water. Transactions American Geophysical Union, 36, (1955), p. 534

58 WÖRZ O., COLE R.H. — Dielectric properties of Ice I. Physics of Ice, Plenum Press, NEW-YORK, (1969), p. 540

59 ZAROMB S., BRILL R. — Solid Solutions of Ice and NH_4F and Their Dielectric Properties. Journal Chem. Phys., 24, 4, (1956), p. 895

Vu et approuvé,

PAU, le Décembre 1973

Le Directeur de

l'Institut de Recherche Scientifique

M. CAPDEVILLE

Vu et permis d'imprimer

PAU, le Décembre 1973

Le Président de l'Université

J. DESCHAMPS